Darstellung und Eigenschaften substituierter Zinnamide

Rudolf Rieger

1962

Darstellung und Eigenschaften substituierter Zinnamide

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Rudolf Rieger

aus

Regensburg

1962

R. UNIV. BIBLIOTHEK LEIPZIG

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 16. MAI 1962

Satz und Druck: Steinbauer u. Rau, München 2

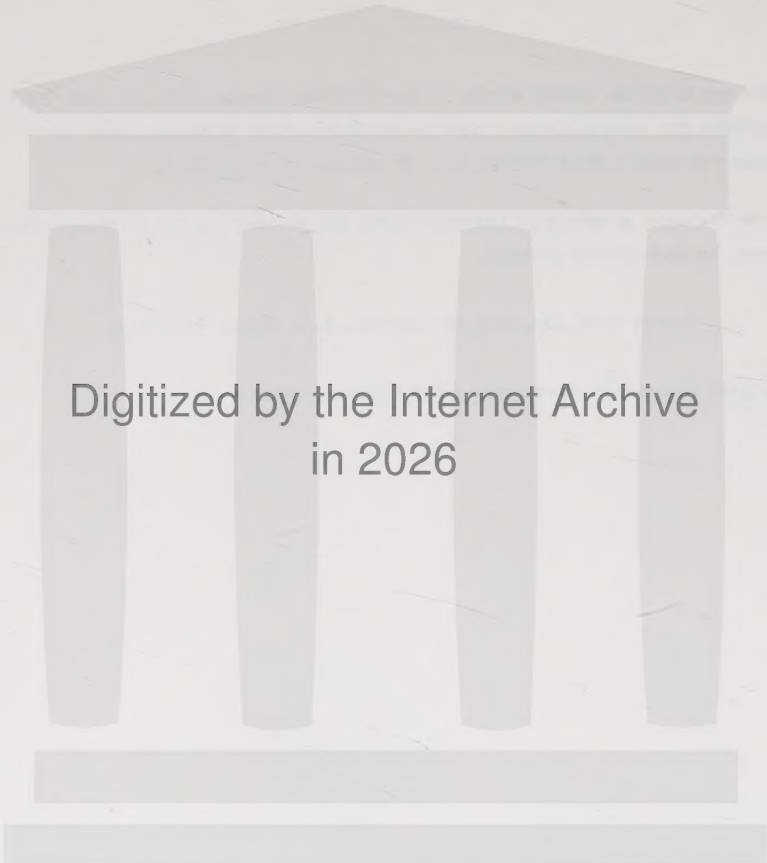
Meiner Mutter
in Dankbarkeit

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1960 bis Juni 1961 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. Wiberg durchgeführt.

Für die sehr großzügige Unterstützung und Förderung sei an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. rer. nat. h. c. Egon Wiberg,

mein ganz besonders herzlicher Dank ausgesprochen.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546826_0059

Inhaltsverzeichnis

Seite

A. Einführung in die Aufgabenstellung und Literaturübersicht

I. Aminolyse von C-, Si-, Ge-, Sn- und Pb-tetrahalogeniden 1

II. Aminolyseversuche zur Darstellung von Sn(IV)-amiden 2

III. Zusammenfassung beschriebener Zinn(IV)-halogenid-Aminaddukte . 4

a. Addukte an $SnCl_4$ und dessen Alkylderivate 4

b. Addukte an $SnBr_4$ und dessen Alkylderivate 5

c. Addukte an SnJ_4 und dessen Alkylderivate 6

B. Beschreibung der Ergebnisse

I. Begründung für die Wahl des Reaktionsweges und Übersicht über die dargestellten Verbindungen 9

II. Darstellung von Zinn(IV)-amiden 12

1. Darstellung alkyl-substituierter Zinnamide 12

a. Zinn-monoamide der Formel R_3SnNR_2' 12

α. Trimethylzinn-dimethylamid 12

β. Trimethylzinn-diäthylamid 13

γ. Triäthylzinn-diäthylamid 13

δ. Zusammenfassende Betrachtung der Zinn-monoamide . . 14

b. Zinn-diamide der Formel $R_2Sn(NR_2')_2$ 15

α. Diäthylzinn-bis-diäthylamid 15

β. Dimethylzinn-bis-diäthylamid 16

γ. Zusammenfassende Betrachtung der Zinn-diamide 17

c. Zinn-triamide der Formel $RSn(NR_2')_3$ 17

α. Methylzinn-tris-dimethylamid 17

β. Methylzinn-tris-diäthylamid 19

γ. Zusammenfassende Betrachtung der Zinn-triamide . . . 19

d. Zinn-tetramide der Formel $Sn(NR_2)_4$ 20

α. Zinn-tetrakis-diäthylamid 20

β. Zusammenfassende Charakterisierung 21

e. Allgemeine Beobachtungen und Ergebnisse bei der Darstellung von Alkylzinn(IV)-amiden 22

α. Auswahl von Reaktionspartnern und Lösungsmittel 22

β. Hinweise zum Reaktionsverlauf 22

γ. Vergleich der Siedepunkte von Zinnchloriden und Zinnamiden 24

Seite

δ. Nebenprodukte der Zinnamid-Darstellung 24

δ_1. Nebenprodukte der Alkylzinn-monoamid-Synthese . . 25

δ_2. Nebenprodukte der Dialkylzinn-diamid-Synthese . . . 27

δ_3. Nebenprodukte der Alkylzinn-triamid-Synthese . . . 28

δ_4. Nebenprodukte der Zinn-tetramid-Synthese 28

ε. Hitzezersetzung von Tributylzinn-diäthylamid 28

2. Darstellung phenyl-substituierter Zinnamide 29

a. Phenylzinn-tris-diäthylamid 29

b. Diphenylzinn-bis-diäthylamid 30

c. Triphenylzinn-diäthylamid 31

d. Allgemeine Bemerkungen zur Darstellung von Phenylzinn(IV)-amiden 31

α. Hinweise zur Destillation 31

β. Vergleich der Siedepunkte 32

γ. Nebenprodukte der Phenylzinnamid-Darstellung 32

γ_1. Nebenprodukte der Triphenylzinn-monoamid-Synthese 33

γ_2. Nebenprodukte der Diphenylzinn-diamid-Synthese . . 34

γ_3. Nebenprodukte der Phenylzinn-triamid-Synthese . . 35

e. Versuche zur Darstellung von Phenylzinn-tris-diäthylamid durch Komproportionierung 35

III. Darstellung von Zinn(II)-amiden 36

1. Umsetzung von $SnCl_2$ mit $LiNÄt_2$ im Molverhältnis 1 : 2 36

2. Umsetzung von $SnCl_2$ mit $LiNÄt_2$ im Molverhältnis 1 : 4 37

3. Rasche Umsetzung von $SnCl_2$ mit $LiNÄt_2$ 37

4. Untersuchung des Niederschlages bei der Reaktion von $SnCl_2$ mit Alkalidialkylamiden 38

a. Untersuchung des Niederschlages bei der Reaktion von $SnCl_2$ mit $LiNÄt_2$ 38

b. Untersuchung des Niederschlages bei der Reaktion von $SnCl_2$ mit $NaNÄt_2$ 38

c. Versuch zur Destillation des Niederschlages 38

5. Zusammenfassung und theoretische Deutung der Versuchsergebnisse 39

Seite

C. Beschreibung der Versuche

I. Allgemeine Hinweise zur Ausführung der Versuche 41
1. Ausgangssubstanzen 41
a. Reagenzien 41
b. Reaktionsmedien 47
2. Analysenmethoden 47
a. Bestimmung von Zinn 47
b. Bestimmung von Dialkylamin 47
3. Apparaturhinweise 48
a. Zur Darstellung der Zinnamide 48
b. Zur Reinigung der Zinnamide 49

II. Versuchsbeschreibung zur Darstellung von Alkylzinn(IV)-amiden . 50
1. Zinn-monoamide der Formel R_3SnNR_2' 50
a. Trimethylzinn-dimethylamid 50
α. Darstellung von Trimethylzinn-dimethylamid 50
β. Bestimmung der Dampfdruckkurve 51
β_1. Dampfdruckgleichung 51
β_2. Verdampfungswärme 51
β_3. Siedepunkt 51
β_4. Trouton-Konstante 52
γ. Bestimmung des Molekulargewichtes in der Gasphase . . 52
δ. Bestimmung des Schmelzpunktes 52
ε. Bestimmung der Dichte 52
b. Trimethylzinn-diäthylamid 53
c. Triäthylzinn-diäthylamid 54
2. Zinn-diamide der Formel $R_2Sn(NR_2')_2$ 54
a. Diäthylzinn-bis-diäthylamid 54
b. Dimethylzinn-bis-diäthylamid 55
3. Zinn-triamide der Formel $RSn(NR_2')_3$ 56
a. Methylzinn-tris-dimethylamid 56
b. Methylzinn-tris-diäthylamid 56
4. Zinn-tetramide der Formel $Sn(NR_2)_4$ 57
α. Darstellung aus $SnCl_4$ und $LiNÄt_2$ (über Li-phenyl) ohne Wechsel des Reaktionsmediums 57
β. Darstellung aus $SnCl_4$ und $LiNÄt_2$ (über Li-phenyl) unter Wechsel des Reaktionsmediums 57

Seite

γ. Darstellung aus $SnBr_4$ und $LiNÄt_2$ (über Dilithium-naphthalid) unter Wechsel des Reaktionsmediums 58

III. Versuchsbeschreibung zur Darstellung von Phenylzinn(IV)-amiden 59

1. Phenylzinn-tris-diäthylamid 59

2. Diphenylzinn-bis-diäthylamid 59

IV. Versuchsbeschreibung zur Darstellung von Zinn(II)-amiden 60

D. Zusammenfassung und Ausblick 61

I. Zusammenfassung 61

II. Ausblick 62

III. Literaturübersicht 63

A. Einführung in die Aufgabenstellung und Literaturübersicht

1. Aminolyse von C-, Si-, Ge-, Sn- und Pb-tetrahalogeniden

Die gleichartige Besetzung des äußeren Elektronenniveaus der Elemente C, Si, Ge, Sn und Pb in der 4. Hauptgruppe des Periodensystems ist für ihre in vieler Hinsicht gleichartigen Reaktionen maßgebend. Der Kohlenstoff ist jedoch als erstes Glied dieser Elementfamilie auf Grund seines kleinen Atomradius nicht in der Lage, Zwischenaddukte zu bilden, über die hinweg bei den folgenden Elementen Silicium, Germanium, Zinn und Blei viele Reaktionen zu laufen vermögen. Darauf ist es auch zurückzuführen, daß sich Tetrachlorkohlenstoff zum Unterschied von Silicium- und Germaniumtetrachlorid nur unter energischen Bedingungen aminolysieren läßt [1] (CCl_4 + Anilin im Bombenrohr bei 200°C).

Nach dem Reaktionsschema:

$$MX_4 + 4\,NH_3 \longrightarrow M(NH_2)_4 + 4\,HX$$

M = Metall, X = Halogen

verläuft die Aminolyse der höheren Elementhomologen Silicium und Germanium leicht und vollständig. $Ge(NH_2)_4$ spaltet jedoch in einer Folgereaktion NH_3 ab:

$$Ge(NH_2)_4 \longrightarrow Ge(NH)_2 + 2\,NH_3.$$

Diese Imidbildung +) wird auch beim Umsatz von $SnCl_4$ mit NH_3 im Bombenrohr beobachtet [2,3].

Maßgebend für die Aminolyse ist wohl die Möglichkeit der Bildung von Zwischenaddukten mit Ammoniak unter Erhöhung der Koordinationszahl des Zentralatoms von 4 auf 6, welche den Ersatz von Halogen durch die Aminogruppe erleichtert:

$$MCl_4 + 2\,NH_3 \longrightarrow MCl_4(NH_3)_2$$

$$MCl_4(NH_3)_2 + 2\,NH_3 \longrightarrow MCl_3NH_2(NH_3)_2 + NH_4Cl$$

$$\ldots\ldots\ MCl_3NH_2(NH_3)_2 + 4\,NH_3 \longrightarrow M(NH_2)_4 + 3\,NH_4Cl.$$

M = Silicium, Germanium

+) Nach neueren Arbeiten [39,40] erfolgt die Imidbildung auch beim Umsatz von NH_3 mit $SiCl_4$ im Temperaturgebiet von schmelzendem Ammoniak bis 300° C.

Bei der Umsetzung von $PbCl_4$ mit NH_3 tritt als Sonderfall partielle Aminolyse mit anschließender Polymerisation, Cyclisierung und Abspaltung von $PbCl_2$ ein. Daneben wird auch die Bildung einfacher Addukte angegeben [3].

Eine Beschreibung zur Darstellung und Isolierung definierter Zinnamide fehlte bisher. Es wurde mir daher zur Aufgabe gestellt, eine Synthese dieser Verbindungsklasse zu versuchen, welche neben dem rein theoretischen Interesse auch Aussicht auf technische Verwendung hatte. Denn sowohl Metallamide wie Organozinnverbindungen spielen eine an Wichtigkeit ständig zunehmende Rolle als Katalysatoren, z.B. zur Isocyanat-Polymerisation, so daß eine Vereinigung beider Verbindungstypen in einem Molekül erhöhte Katalysatorwirkung versprach; ebenso verwendet man Organozinnverbindungen als Stabilisatoren gegen Hitze und Licht für PVC-Harze [4] und Gummi [5], als Zusatz für dielektrische Flüssigkeiten [6] und Hochtemperatur-Schmieröle [7], als Antioxydantien für in der Textilindustrie verwendete Öle [8], als Insektizide [9], zur Holz- und Papierkonservierung [43], als fungizide [43] und antimycotische Agenzien [43].

II. Aminolyseversuche zur Darstellung von Sn(IV)-amiden

Ein theoretisch gangbarer Weg für die Darstellung von Zinnamiden schien zunächst die Umsetzung von Zinn(IV)- und Organozinn(IV)-halogeniden mit NH_3 bzw. NH_2R und NHR_2 zu sein; war doch zu erwarten, daß die zur Aminolyse als Vorstufe notwendige Zwischenadduktbildung hier besonders gut verläuft. Im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Silicium und Germanium scheint jedoch die große Stabilität der Addukte einen folgenden Ersatz von Halogen durch die Aminogruppe zu erschweren. Denn es wurden nur Addukte und Zinnhalogenamide, meist wechselnder Zusammensetzung, erhalten und zu den in der Literatur bereits in großer Anzahl angegebenen Verbindungen (siehe Zusammenfassung auf S. 4 ff.) noch einige neue hinzugefügt, auf deren Beschreibung an dieser Stelle verzichtet sei [10].

Man könnte erwarten, mit besserem Erfolg zu Zinnamiden zu gelangen, wenn an Stelle von Ammoniak die stärker basischen Alkaliamide zur Umsetzung gebracht würden. Zu dieser Frage konnten aus der Literatur folgende Arbeiten entnommen werden:

Man erhielt ein komplexes Zinn(II)-amid bei der Reaktion von KNH_2 mit Zinn, welches sich bei dieser Umsetzung disproportionierte [11]:

$$11\ Sn + 6\ KNH_2 \longrightarrow 2\ K[Sn(NH_2)_3] + K_4Sn_9$$

$$\text{und} \quad 10\ Sn + 6\ KNH_2 \longrightarrow 2\ K[Sn(NH_2)_3] + K_4Sn_8.$$

Daneben gelang ein indirekter Beweis für die Existenz eines Alkylzinn(IV)-amids, nachgewiesen durch Flüchtigkeit und beobachtete Farbänderung in Folgereaktionen, wenn Me_3SnH oder $Me_3Sn\text{-}SnMe_3$ (Me = Methyl) mit $NaNH_2$ umgesetzt wurde [12]:

$$2\ Me_3SnH + NaNH_2 \longrightarrow Me_3SnNa + Me_3SnNH_2 + H_2$$

$$Me_3Sn\text{-}SnMe_3 + NaNH_2 \longrightarrow Me_3SnNa + Me_3SnNH_2$$

Die Verwendung von SnJ_4 an Stelle von metallischem Zinn führte zur Bildung eines Komplexes [13]:

$$SnJ_4 + 6\ KNH_2 \longrightarrow K_2[Sn(NH_2)_6] + 4\ KJ,$$

welcher beim Erhitzen nicht das Zinnamid freigab, sondern Ammoniak abspaltete.

Weitere Versuche zur Darstellung von Zinnamiden wurden nicht beschrieben. Eine im vergangenen Jahr erschienene Veröffentlichung [14] zur Darstellung von $Sn(NÄt_2)_4$ (Ät = Äthyl) erschien erst nach der Patentanmeldung [15] der im folgenden Teil angeführten Verbindungen.

Anschließend folgt eine Übersicht von bisher beschriebenen Zinn(IV)- und Organozinn(IV)-halogenid-Aminaddukten. Die Literaturangaben zu den Tabellen sind am Schluß dieser Arbeit gesondert aufgeführt. Die Verbindungen sind der Orginal-Literatur entsprechend in vereinfachter Schreibweise angegeben, jedoch zeigten Arbeiten von R. SCHWARZ und A. JEANMAIRE [3] und besonders von E. H. BANNISTER und G. W. A. FOWLS [17], daß die Verhältnisse wesentlich komplizierter liegen. Als Beispiel diene $SnCl_4 \cdot 6\ NH_3$. In dieser Schreibweise drückt die Formel nicht aus, daß es sich in Wirklichkeit um ein Gemisch von Zinnhalogenamid mit abgespaltenem Ammoniumchlorid handelt, welches sich bei höheren Temperaturen wieder zu addieren vermag:

$$SnCl_4 \cdot 6\ NH_3 = SnCl(NH_2)_3 + 3\ NH_4Cl \qquad \text{(bei } -63^\circ C\text{)}$$

$$= (NH_4)_2[SnCl_3(NH_2)_3] + NH_4Cl \qquad \text{(bei } -45 \text{ bis } -36^\circ C\text{)}.$$

Den Autoren gelang auch eine Reindarstellung von Zinn-halogenamiden, wie z. B. $SnCl(NH_2)_3$.

III. Zusammenfassung beschriebener Zinn(IV)-halogenid-Aminaddukte [1]

Addukte an $SnCl_4$ und dessen Alkylderivate

Lit. Angabe	$SnCl_4$-Addukte:
c.d.p.	$SnCl_4 \cdot 2\ NH_3$
d.m.	$SnCl_4 \cdot 4\ NH_3$ [2]
k.	$SnCl_4 \cdot 6\ NH_3$ [3]
a.b.	$SnCl_4 \cdot 2\ NMe_3$
b.	$SnCl_4 \cdot 1.35$ bis $1.5\ NMe_3$
q.	$SnCl_4 \cdot 2\ Me_2NH$
q.	$SnCl_4 \cdot 4\ MeNH_2$
q.	$SnCl_4 \cdot 2\ MeNH_2$
q.	$SnCl_4 \cdot 5.7\ MeNH_2$
g.	$SnCl_4 \cdot 1.6$ bis $1.8\ NÄt_3$ [4]
h.	$SnCl_4 \cdot 2$ (bzw. 1.4) $NÄt_3$
h.	$SnCl_4 \cdot 4\ NÄt_3$
g.	$SnCl_4 \cdot 3.6$ bis $4.2\ NÄt_3$ [5]
h.	$SnCl_4 \cdot 4.6$ bzw. $6\ ÄtNH_2$
w.q.	$SnCl_4 \cdot 2\ BuNH_2$
w.	$SnCl_4 \cdot 2$ i-$BuNH_2$
d.	$SnCl_4 \cdot 2\ NH_4Cl$
a.d.e.	$SnCl_4 \cdot 2$ Py
d.	$SnCl_4 \cdot 2\ PhNH_2$
l.	$SnCl_4 \cdot 4\ PhNH_2$
i.	$SnCl_4 \cdot 2$ PhCN
i.	$SnCl_4 \cdot 2$ PhCN

Lit. Angabe	$RSnCl_3$-Addukte:
e.	$MeSnCl_3 \cdot 2$ Py
	R_2SnCl_2-Addukte:
f.	$Me_2SnCl_2 \cdot 4\ NH_3$
e.n.	$Me_2SnCl_2 \cdot 2$ Py
f.	$Me_2SnCl_2 \cdot 2\ PhNH_2$
f.	$Me_2SnCl_2 \cdot 2$ Chi
d.	$Ät_2SnCl_2 \cdot 2\ NH_3$
f.	$Ät_2SnCl_2 \cdot 3\ NH_3$
d.	$Ät_2SnCl_2 \cdot 2$ Py [6]
f.	$Ät_2SnCl_2 \cdot 2\ PhNH_2$ [7]
f.	$Pr_2SnCl_2 \cdot 4\ NH_3$
e.	$Pr_2SnCl_2 \cdot 2$ Py
e.	$Bu_2SnCl_2 \cdot 2$ Py
e.	$Ph_2SnCl_2 \cdot 2$ Py
e.	$Ph_2SnCl_2 \cdot 4$ Py
	R_3SnCl-Addukte:
n.	$Me_3SnCl \cdot NH_3$ [8]
n.	$Me_3SnCl \cdot 2\ NH_3$
n.	$Me_3SnCl \cdot$ Py
n.	$Me_3SnCl \cdot PhNH_2$
e.	$Ph_3SnCl \cdot 2$ Py [9]

1) einschließlich der Addukte an Alkyl-zinnhalogenide u. Zinnamide und der Addukte von Pyridin, Chinolin und Nitrilen.

2) Bei Reaktionen mit gasförmigem NH_3.

3) Bei Reaktionen in flüssigem NH_3.

4) In CCl_4.

5) In Petroläther.

6) Beständig bis 130°C.

7) Es wurden verschiedene Gleichgewichtszustände beobachtet.

8) Entstanden aus $Me_3SnCl \cdot 2\ NH_3$ nach 2stündigem Behandeln im HV.

9) Gibt Pyridin ab.

(Me = Methyl, Ät = Äthyl, Pr = Propyl, Bu = Butyl, Ph = Phenyl, Py = Pyridin, Chi = Chinolin, Pe = Pentyl)

Addukte an $SnBr_4$ und dessen Alkylderivate

Lit. Angabe	$SnBr_4$-Addukte:
r. d. q.	$SnBr_4 \cdot 2\ NH_3$ [1]
q.	$SnBr_4 \cdot 8\ NH_3$
q.	$SnBr_4 \cdot 2\ NMe_3$
q.	$SnBr_4 \cdot 2.7\ Me_2NH$
q.	$SnBr_4 \cdot 4\ MeNH_2$
q.	$SnBr_4 \cdot 5.8\ MeNH_2$
g.	$SnBr_4 \cdot 2\ NÄt_3$
g.	$SnBr_4 \cdot 4\ NÄt_3$
d. e.	$SnBr_4 \cdot 2$ Py
	$RSnBr_3$-Addukte:
e.	$MeSnBr_3 \cdot 2$ Py

Lit. Angabe	R_2SnBr_2-Addukte:
f.	$Me_2SnBr_2 \cdot 4\ NH_3$
e.	$Me_2SnBr_2 \cdot 2$ Py
f.	$Me_2SnBr_2 \cdot 2$ Chi
f.	$Ät_2SnBr_2 \cdot 4\ NH_3$
d.	$Ät_2SnBr_2 \cdot 2$ Py
f.	$Ät_2SnBr_2 \cdot 2\ PhNH_2$
f.	$Pr_2SnBr_2 \cdot 4\ NH_3$
f.	$Pr_2SnBr_2 \cdot 2\ PhNH_2$
f.	$Pr_2SnBr_2 \cdot 2$ Py
e.	$Bu_2SnBr_2 \cdot 2$ Py
e.	$Ph_2SnBr_2 \cdot 2$ Py
e.	$Ph_2SnBr_2 \cdot 4$ Py
	R_3SnBr-Addukte:
n.	$Me_3SnBr \cdot NH_3$ [2]
n.	$Me_3SnBr \cdot 2\ NH_3$
e.	$Ph_3SnBr \cdot 2$ Py [3]

---

1) B. Rayman und K. Preis untersuchten das beim Erhitzen gebildete Sublimat.

2) Die Verbindung ist entstanden aus $Me_3SnBr \cdot 2\ NH_3$ durch Behandeln im HV.

3) Siehe auch q.

Addukte an SnJ_4 und dessen Alkylderivate

Lit. Angabe	SnJ_4-Addukte:
q.	$SnJ_4 \cdot 2\ NH_3$
q.t.	$SnJ_4 \cdot 3\ NH_3$
q.t.	$SnJ_4 \cdot 4\ NH_3$
q.t.	$SnJ_4 \cdot 6\ NH_3$
q.t.	$SnJ_4 \cdot 8\ NH_3$ [1]
q.	$SnJ_4 \cdot 2\ NMe_3$
q.	$SnJ_4 \cdot 2.2$ bis $3.8\ Me_2NH$
q.	$SnJ_4 \cdot 5.4$ bis $5.6\ MeNH_2$
q.	$SnJ_4 \cdot 4.2$ bis 4.7 n-$PrNH_2$ (glasartig)
u.	$SnJ_4 \cdot 4\ BuNH_2$
q.	$SnJ_4 \cdot 6.4$ bis 4.8 n-$BuNH_2$ (glasartig)
q.	$SnJ_4 \cdot 8.8$ n-$PeNH_2$ (glasartig)
t.	$SnJ_4 \cdot 2.5\ Py$
e.	$SnJ_4 \cdot 5\ Py$ [2]
e.	$SnJ_4 \cdot 10\ Py$ [3]
t.	$SnJ_4 \cdot 2.5\ PhNH_2$
u.	$SnJ_4 \cdot 4\ PhNH_2$
t.	$SnJ_4 \cdot 2.5$ Chi
u.	$SnJ_4 \cdot 2$ Äthylendiamin
	$RSnJ_3$-Addukte:
e.	$MeSnJ_3 \cdot 4\ Py$ [4]
e.	$MeSnJ_3 \cdot 6\ Py$ [5]

Lit. Angabe	R_2SnJ_2-Addukte:
f.	$Me_2SnJ_2 \cdot 4\ NH_3$
e.	$Me_2SnJ_2 \cdot 2\ Py$
f.	$Me_2SnJ_2 \cdot 2\ PhNH_2$
d.	$Ät_2SnJ_2 \cdot 2\ NH_3$
f.	$Ät_2SnJ_2 \cdot 4\ NH_3$
d.e.	$Ät_2SnJ_2 \cdot 2\ Py$
	R_3SnJ-Addukte:
n.v.	$Me_3SnJ \cdot NH_3$ [6]
d.n.o.	$Me_3SnJ \cdot 2\ NH_3$
n.	$Me_3SnJ \cdot Py$
d.n.o.	$Me_3SnJ \cdot 2\ PhNH_2$
o.d.	$Ät_3SnJ \cdot 2\ NH_3$
n.	$Ät_3SnJ \cdot Py$
d.o.	$Ät_3SnJ \cdot 2\ PhNH_2$
d.o.	$Ät_3SnJ \cdot 2$ $PeNH_2$

1) Entstanden aus der Reaktion mit gasf. Ammoniak.

2) Aus $SnJ_4 \cdot 10$ Py beim Trocknen über $CaCl_2$.

3) Aus Pyridin auskristallisiert.

4) Aus $MeSnJ_3 \cdot 6$ Py beim Trocknen über $CaCl_2$.

5) Aus Pyridin auskristallisiert.

6) Entstanden aus $Me_3SnJ \cdot 2\ NH_3$ durch Behandeln im HV.

Die Tabellen entsprechen dem Stande von 1960. Zur Vervollständigung seien abschließend noch einmal die Arbeiten von G. W. A. FOWLS und E. H. BANNISTER [17] zitiert, in welchen folgende Verbindungen beschrieben wurden:

Nachweis durch Analyse der Substanz:	Nachweis tensiometrisch: (Die Substanz wurde nicht isoliert)
$SnCl(NH_2)_3$	$(NH_4)_2SnCl_3(NH_2)_3$
$SnBr(NH_2)_3$	$SnBr(NH_2)_3 \cdot NH_3$
$SnJ(NH_2)_3$	$SnBr(NH_2)_3 \cdot 2\ NH_3$
$SnJ(NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_{1,5}$	$SnCl(NH_2)_3 \cdot NH_4Cl$
(Sn : J : N = 1 : 0.96 : 3.62)	$SnCl(NH_2)_3 \cdot 2\ NH_4Cl$

Unter der Annahme, daß Sn nur in Ausnahmefällen die Koordinationszahl 6 überschreitet, wurden die anschließend aufgeführten Addukte wie folgt formuliert:

$SnX_4 \cdot 4\ NÄt_3$	als $[SnX_2(NÄt_3)_4]\ X_2$
$SnBr_4 \cdot 2.7\ NHMe_2$	als Gemisch aus $SnBr_4 \cdot 2\ NHMe_2$ und $SnBr_3N(Me)_2 \cdot 2\ NHMe_2 + NHMe_2 \cdot HBr$
$SnJ_4 \cdot 3.8\ NHMe_2$	wurde analog formuliert
$SnX_4 \cdot 6\ NH_2Me$	als $SnX_2(NHMe)_2 \cdot 2\ NH_2Me + 2\ NH_2Me \cdot HX$
$SnCl_4 \cdot 6\ NH_2Ät$	wurde analog formuliert

Nicht ganzzahlige Faktoren der Adduktbildung wurden somit durch teilweise Aminolyse erklärt.

B. Beschreibung der Ergebnisse

I. Begründung für die Wahl des Reaktionsweges und Übersicht über die dargestellten Verbindungen

Da die Aminolyse von Zinn-halogeniden kein geeigneter Weg war, um Zinnamide zu erhalten (siehe S. 2), wurde an Stelle von Ammoniak das stärker basische Lithiumamid zum Umsatz gebracht. Wie außerdem die im Teil A beschriebenen Ausführungen zeigten, war bei einer Darstellung von Zinnamiden eine anschließend auftretende Abspaltung von Ammoniak unter Imidbildung, deren Tendenz bereits von Silicium zum Germanium hin stark zunimmt

$$Ge(NH_2)_4 \longrightarrow Ge(NH)_2 + 2\ NH_3,$$

zu vermeiden. Anderseits galt es auch, den Ersatz von Wasserstoff der Aminogruppe durch das Alkali des Lithiumamids etwa nach folgender Gleichung:

$$R_3SnNH_2 + LiNH_2 \longrightarrow R_3SnNHLi + NH_3$$

zu verhindern. Ein solcher Austausch von Wasserstoff gegen Alkali wäre nicht unwahrscheinlich, wenn man bedenkt, daß die Zinnamide im Ammonosystem ein ähnlich amphoteres Verhalten erwarten lassen wie die entsprechenden Zinnhydroxyde im Aquosystem.

Diese Schwierigkeiten konnten durch eine Besetzung aller nicht am Umsatz beteiligten Valenzen des Stickstoffs wie auch des Zinns durch inerte Alkyl- bzw. Phenylgruppen umgangen werden. Um die Verhältnisse noch klarer zu gestalten, wurden bei den ersten erfolgreichen Darstellungen von Zinnamiden 3 Valenzen am Zinn durch Alkylgruppen besetzt und nur ein Halogenatom zum Umsatz belassen. Dieses Trialkylzinn-halogenid wurde mit Lithium-dialkylamid umgesetzt und so Trialkylzinn-monoamid erhalten nach der Gleichung:

$$R_3SnX + LiNR_2' \longrightarrow R_3Sn\text{-}NR_2' + LiX.$$

Die Reaktionen verliefen übersichtlich, die Zinnamide konnten einwandfrei identifiziert werden.

Anschließend wurde versucht, 2 funktionelle Gruppen am Zinn zu belassen und diese mit der doppelten Menge Lithium-dialkylamid zur Reaktion zu bringen:

$$R_2SnX_2 + 2\ LiNR_2' \longrightarrow R_2Sn(NR_2')_2 + 2\ LiX.$$

Wie erwartet entstanden hierbei Zinndiamide, welche noch etwas stärker hydro-

lyseempfindlich waren als die schon sehr hydrolysablen Zinnmonoamide.

Die auf analoge Weise darstellbaren Zinntriamide

$$RSnX_3 + 3\ LiNR_2' \longrightarrow RSn(NR_2')_3 + 3\ LiX$$

sind ebenso wie die Zinnmono-, di- und tetramide in sehr reinem Zustand fast farblose bis gelbliche Flüssigkeiten und noch empfindlicher gegen Spuren von Feuchtigkeit als Zinndiamide.

Schwer zu handhaben ist aus diesem Grunde das Zinntetramid:

$$SnX_4 + 4\ LiNR_2' \longrightarrow Sn(NR_2')_4 + 4\ LiX,$$

eine wie alle bisher dargestellten Zinnamide destillable Flüssigkeit von stechendem Geruch, welche explosionsartig mit Wasser reagiert.

Der Ersatz der Alkylgruppen am Zinn durch Phenylgruppen:

$$Ph_3SnX + LiNR_2 \longrightarrow Ph_3SnNR_2 + LiX \quad [18]$$

$$Ph_2SnX_2 + 2\ LiNR_2 \longrightarrow Ph_2Sn(NR_2)_2 + 2\ LiX$$

$$PhSnX_3 + 3\ LiNR_2 \longrightarrow PhSn(NR_2)_3 + 3\ LiX$$

führte zu etwas feuchtigkeitsstabileren Verbindungen, und $Ph_3SnNÄt_2$ war die einzige bei Z. T. feste Substanz. Der Siedepunkt der Arylverbindungen liegt höher als der der entsprechenden Methyl- und Äthylverbindungen.

Allgemein sind Alkyl- und Arylzinnamide in organischen Lösungsmitteln wie Äther, Petroläther, Benzol und Toluol gut löslich und beständig gegen trockenen Sauerstoff. Die dargestellten Verbindungen lassen sich unter der allgemeinen Formel

$$R_{4-n}Sn(NR_2')_n \qquad \begin{aligned} R &= -CH_3,\ -C_2H_5,\ -C_4H_9\ [18],\ -C_6H_5 \\ R' &= -CH_3,\ -C_2H_5 \\ n &= 1\text{-}4 \end{aligned}$$

zusammenfassen.

Zinn(II)-amide auf gleiche Weise durch Umsatz von Zinn-dihalogenid mit Lithium-dialkylamid zu gewinnen, gelang nicht.

Es folgt nun übersichtshalber eine Tabelle aller Zinnamide, deren Darstellung und Eigenschaften im folgenden beschrieben werden. Die besonders gekennzeichneten Zinnamide wurden unter Mitarbeit von Herrn Dieter Schmid dargestellt und gelangen zu einem späteren Zeitpunkt zur Veröffentlichung.

Bisher dargestellte Zinnamide

Aliphatisch

		Sdp.	Smp.
Monoamide:	Me_3SnNMe_2	128°C	-79°C
	$Me_3SnNÄt_2$	156°C	erstarrt glasartig bei der Temperatur von fl. Luft
	$Ät_3SnNÄt_2$	225°C	-126°C
	$Bu_3SnNÄt_2$ [2]	115-120°C 1 Torr	
Diamide:	$Me_2Sn(NÄt_2)_2$	125°C 1 Torr	
	$Ät_2Sn(NÄt_2)_2$	108°C 1 Torr	-95°C
Triamide:	$MeSn(NMe_2)_3$	45-50°C [3] 1 Torr	
	$MeSn(NÄt_2)_3$	120°C 1 Torr	
Tetramid:	$Sn(NÄt_2)_4$ [1]	116°C 1 Torr	erstarrt glasartig bei der Temperatur von fl. Luft

Aromatisch

Monoamid:	$Ph_3SnNÄt_2$ [2]	170°C 1 Torr	40°C
Diamid:	$Ph_2Sn(NÄt_2)_2$	160°C 1 Torr	-95°C
Triamid:	$PhSn(NÄt_2)_3$	128°C 1 Torr	-92°C

---

[1] In Gemeinschaft mit D. Schmid dargestellt.

[2] Dargestellt von D. Schmid: unveröffentlicht.

[3] Die Substanz war nicht rein.

II. Darstellung von Zinn(IV)-amiden

1. Darstellung alkyl-substituierter Zinnamide

a. Zinn-monoamide der Formel $R_3SnNR'_2$

α. Trimethylzinn-dimethylamid

Unter strengem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit wurde zu einer abs. ätherischen Lösung von Me_3SnCl langsam eine Lösung von $LiNMe_2$ in abs. Äther zugetropft. Das Lithium-dimethylamid wurde seinerseits durch Umsatz von über Brombenzol dargestelltem Li-Phenyl mit Dimethylamin erhalten und hatte eine nahezu schwarze Farbe, deren Herkunft in verschiedener Weise gedeutet wird. Beim Zutropfen trat augenblicklich Reaktion unter Entfärbung der Lösung ein, weißes Lithiumchlorid fiel aus, die Suspension erwärmte sich langsam und färbte sich gegen Ende der Reaktion braun, da überschüssiges $LiNMe_2$ verwendet wurde:

$$Me_3SnCl + LiNMe_2 \xrightarrow{\text{Äther}} Me_3Sn\text{-}NMe_2 + LiCl$$

Die Umsetzung verlief in einer Stickstoffatmosphäre, und ein aufgesetzter Rückflußkühler zeigte mäßigen Rücklauf verdampften Äthers. Nach beendeter Reaktion wurde die gesamte Flüssigkeitsmenge bei vermindertem Druck von den undestillierbaren Anteilen abgezogen und das Destillat unter Kühlung der Vorlage wiederum destilliert. Anschließend an das Lösungsmittel konnte das ab etwa 100°C übergehende $Me_3Sn\text{-}NMe_2$ in 70proz. Ausbeute als Rohprodukt erhalten werden. Die folgende Reinigung durch wiederholte fraktionierte Destillation in der HV-Apparatur war mühevoll und zeitraubend. Sdp. = 128°C/710 Torr; Smp. = -79°C. Die quant. Analyse ergab ein Verhältnis Sn : N = 1 : 0.998. Die Dampfdruckkurve wurde mit Hilfe eines Tensiometers aufgenommen und die Dampfdruckgleichung

$$\log p = 8.37278 - \frac{2175.64}{T}$$

bestimmt. Hieraus errechnet sich die Verdampfungswärme zu 9.95 kcal/Mol. Die Extrapolation der Dampfdruckkurve führt zu einem Sdp. 123.0°C/760 Torr (gef. 128°C/710 Torr) und die Trouton-Konstante zeigt mit 25.12 cal/Mol·°C eine mögliche Assoziation an +). Das Molekulargewicht des Dampfes betrug 203.2 (ber. 207.9) und die Dichte $\delta = 1.282\ g \cdot cm^{-3}$.

+) Vergleichsweise beträgt die Konstante für Wasser: K = 26 cal/Mol·°C, für Ammoniak: K = 23.3 cal/Mol·°C.

Durch die physikalischen Messungen neben der chemischen Analyse wurde das erste der dargestellten Zinnamide eindeutig charakterisiert.

β. Trimethylzinn-diäthylamid

Zur Darstellung von $Me_3Sn\text{-}NMe_2$ (s. oben) wurde schwer zu trocknendes, gasförmiges $NHMe_2$ umgesetzt. Es war zu untersuchen, ob an dessen Stelle auch $NHÄt_2$ zwecks Ersatz der am Zinn gebundenen Dimethylamino-Gruppe durch die Diäthylamino-Gruppe Verwendung finden konnte. Diäthylamin besaß den Vorteil, als reine, leicht zu trocknende Flüssigkeit direkt und schnell der Lithiumphenyl-Lösung zugetropft werden zu können, um das zur Darstellung von Sn-amid notwendige Lithiumamid zu erhalten:

$$LiPh + HNÄt_2 \xrightarrow{\text{Äther}} LiNÄt_2 + PhH.$$

Diese Umsetzung verläuft augenblicklich und nahezu quantitativ [24]. Zu dieser ätherischen Lithium-diäthylamid-Lösung im Überschuß wurde in einer N_2-Atmosphäre unter Rühren Me_3SnCl, in Äther gelöst, zugetropft und nach beendeter Reaktion

$$Me_3SnCl + LiNÄt_2 \xrightarrow{\text{Äther}} Me_3Sn\text{-}NÄt_2 + LiCl$$

das Zinnamid in geringer Menge aus dem Reaktionsgemisch im Vakuum bei 30-50°C/1 Torr abdestilliert. Wie sich in späteren Versuchen erwies, konnte die Ausbeute bis auf 70% gesteigert werden, wenn vor der Destillation der Äther durch Petroläther ersetzt und die Feststoffe, wie LiCl und Hydrolysat, durch Zentrifugieren beseitigt wurden. Bei 720 Torr destillierte die schwer zu reinigende Verbindung schleppend bei etwa 156°C. Die quant. Analyse ergab das Molverhältnis Sn : N = 0.95 : 1. Das Molekulargewicht in der Gasphase lag um 7.3% über dem theoretisch berechneten Wert.

γ. Triäthylzinn-diäthylamid

Nach dem Ersatz der am Stickstoff gebundenen Methylgruppen des $Me_3Sn\text{-}NMe_2$ durch das nächst höhere Homologe beim $Me_3Sn\text{-}NÄt_2$ wurden mit der nun folgenden Darstellung von $Ät_3Sn\text{-}NÄt_2$ auch die am Zinn gebundenen Methylgruppen durch Äthylgruppen ersetzt, um hierbei Aufschlüsse über die Destillierbarkeit homologer Zinnamide zu erhalten. Des weiteren war auch die Möglichkeit der Verwendung von einfacher darstellbarem $SnÄt_4$ an Stelle von $SnMe_4$ als Ausgangsprodukt

für die Gewinnung des erforderlichen Trialkyl-zinnchlorids:

$$3\ SnÄt_4 + SnCl_4 \longrightarrow 4\ Ät_3SnCl$$

von Interesse.

Triäthyl-zinnchlorid wurde auf gleiche Weise, wie in der vorhergehenden Darstellung beschrieben, mit $LiNÄt_2$ umgesetzt:

$$Ät_3SnCl + LiNÄt_2 \longrightarrow Ät_3Sn\text{-}NÄt_2 + LiCl,$$

der Äther durch Pentan +) ersetzt und die Festkörper abzentrifugiert. Die durch anschließende Destillation gewonnene Flüssigkeit wurde in 72proz. Ausbeute erhalten: Smp. -126°C; Sdp. etwa 225°C. Sn : N = 1 : 0.98.

δ. Zusammenfassende Betrachtung der Zinn-monoamide

Ein zusammenfassender Vergleich der Zinn-monoamide zeigt, daß es sich in allen beschriebenen Fällen um farblose bis schwach gelbliche Flüssigkeiten handelt, welche schwer zu reinigen sind, innerhalb eines größeren Temperaturintervalls destillieren und stark hydrolysieren:

$$Me_3Sn\text{-}NMe_2 + H_2O \longrightarrow Me_3Sn\text{-}OH + NHMe_2$$
$$Me_3Sn\text{-}NÄt_2 + H_2O \longrightarrow Me_3Sn\text{-}OH + NHÄt_2$$
$$Ät_3Sn\text{-}NÄt_2 + H_2O \longrightarrow Ät_3Sn\text{-}OH + NHÄt_2.$$

Ein Austausch der Alkylgruppen am Stickstoff ist von geringerem Einfluß auf den Siedepunkt als der Einfluß der am Zinn gebundenen Alkylgruppen:

	Sdp.	Δt °C		Sdp.	Δt °C
$Me_3Sn\text{-}NMe_2$:	128°C				
		28			
$Me_3Sn\text{-}NÄt_2$:	156°C		Me_3SnCl:	155°C	
		69			55
$Ät_3Sn\text{-}NÄt_2$:	225°C		$Ät_3SnCl$:	210°C	

Daneben zeigt ein Vergleich der Alkylzinn-chloride die sehr große Ähnlichkeit der Siedepunkte mit den entsprechenden Alkylzinn-äthylamiden. Bei nicht vollständiger Umsetzung sind daher die Zinnamide mit den Zinnhalogeniden verunreinigt. Es gelingt die Trennung auf Grund der sehr unterschiedlichen Festpunkte.

+) An Stelle von Pentan kann hier wie im folgenden in gleicher Weise tief siedender Petroläther verwendet werden.

Schwierigkeiten bereitet das Arbeiten unter Stickstoff und die Reindarstellung, doch sind die Substanzen in beliebiger Menge erhältlich. In unreinem Zustande färben sie sich langsam gelb bis braun, gereinigt sind sie beliebig lange haltbar, falls sie über Quecksilber aufbewahrt werden; Siliconfett wird langsam zersetzt +).

b. Zinn-diamide der Formel $R_2Sn(NR_2')_2$

Nach dem erfolgreichen Ersatz eines mit dem Zinn verbundenen Halogenatoms durch Dialkylamino-Gruppen wurde versucht, auch ein zweites Halogen mit dem Alkaliamid zur Reaktion zu bringen. Da bei der Aminolyse der Zinnhalogenide bis zu drei Halogenatome abgespalten werden [17]:

$$SnCl_4 + 6\ NH_3 \longrightarrow SnCl(NH_2)_3 + 3\ NH_4Cl,$$

konnte erwartet werden, daß das stärker basische Lithium-dialkylamid zum Ersatz der beiden Halogenatome gut geeignet war.

α. Diäthylzinn-bis-diäthylamid

Die Darstellung der Verbindung erfolgte durch Umsetzung von Diäthylzinndichlorid mit Lithium-diäthylamid in ätherischer Lösung nach der Gleichung:

$$Ät_2SnCl_2 + 2\ LiNÄt_2 \longrightarrow Ät_2Sn(NÄt_2)_2 + 2\ LiCl.$$

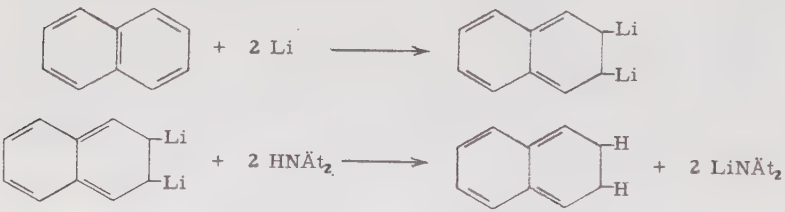
Der Reaktionsverlauf zeigte keinen wesentlichen Unterschied zu der bei den Zinnmonoamiden beschriebenen Darstellung. Auch hier wurde Lithium-diäthylamid in geringem Überschuß zu dem für die Reaktion erforderlichen Verhältnis $Ät_2SnCl_2$: $LiNÄt_2$ = 1 : 2 verwendet. Das ohne vorheriges Entfernen der ausgefallenen Niederschläge in geringer Menge bei 105 bis 110°C im HV schleppend übergehende Rohprodukt war nicht chloridhaltig (keine Verunreinigung durch $Ät_2SnCl_2$), konnte aber auch durch oftmalige Destillation nicht analysenrein erhalten werden: Der Diäthylaminwert lag 5% unter dem theoretisch berechneten. Nach wochenlanger Aufbewahrung der Substanz unter Vakuum schied sich aus der Flüssigkeit ein brauner Festkörper ab (vermutlich durch Hydrolyse entstandenes $Ät_2SnO$, welches die gefärbten Verunreinigungen absorbierte). Das Destillat lieferte nach erneuter Destillation gute Analysenwerte: Sn : N = 1 : 1,94.

+) Auf Grund der hier beschriebenen Umsetzungen gelang bei gleicher Arbeitsweise Herrn D. Schmid am hiesigen Institut die Darstellung eines weiteren Zinn-monoamids: Tributylzinn-diäthylamid $Bu_3Sn\text{-}NÄt_2$.

Der Schmelzpunkt lag bei -90° bis -100°C. Eine wesentliche Ausbeuteverbesserung wäre zu erwarten, wenn nach der Reaktion der Äther abgezogen und durch Pentan ersetzt, sowie die ausgefallenen Niederschläge durch Zentrifugieren beseitigt würden. Zur Umsetzung kann auch Pentan an Stelle von Äther Verwendung finden, wie aus folgender Beschreibung zur Darstellung von $Me_2Sn(NÄt_2)_2$, welche zu einem späteren Zeitpunkt unter verbesserten Bedingungen erfolgte, zu ersehen ist.

. *β.* Dimethylzinn-bis-diäthylamid

Gelangte bisher über Lithiumphenyl dargestelltes $LiNR_2$ (s.S. 13) zur Reaktion, so wurde zur Darstellung von $Me_2Sn(NÄt_2)_2$ Lithium-diäthylamid verwendet, welches nach K. ZIEGLER [19] über Lithiumaddition an Naphthalin in o- oder p-Stellung und Umsatz mit Diäthylamin in ätherischer Lösung



erhalten wurde +). Anschließend wurden Äther, überschüssiges Diäthylamin, Dihydronaphthalin und nicht umgesetztes Naphthalin im Vakuum abgezogen und das staubtrockene $LiNÄt_2$, in Äther oder Pentan suspendiert, mit Dimethylzinn-dichlorid im Unterschuß umgesetzt:

$$Me_2SnCl_2 + 2\ LiNÄt_2 \longrightarrow Me_2Sn(NÄt_2)_2 + 2\ LiCl.$$

Der Vorteil des auf die beschriebene Weise gewonnenen $LiNÄt_2$ war, daß bei gleichguten Ausbeuten das Zinnamid in verhältnismäßig reiner Form erhalten werden konnte, während bei Verwendung von über LiPh dargestelltem $LiNÄt_2$ Verunreinigungen eingeschleppt wurden, deren Beseitigung einen umständlichen Reinigungsprozeß erforderten.

+) Für den Literaturhinweis bin ich Herrn D.Schmid zu Dank verpflichtet.

Nach 6stündigem Kochen wurde gefälltes LiCl abzentrifugiert und die Lösung am HV destilliert. Es wurden 43% d. Th. Rohprodukt erhalten vom Sdp. 120 bis 130°C/1 Torr. Die quant. Analyse ergab 40.77% Sn (theor. 40.54%).

γ. Zusammenfassende Betrachtung der Zinn-diamide

Zusammenfassend sei zur Darstellung der Zinn-diamide erwähnt, daß die farblosen bis schwach gelben Flüssigkeiten in reinem Zustand stabil sind und etwas stärker als die Zinn-monoamide hydrolysieren:

$$Ät_2Sn(NÄt_2)_2 + H_2O \longrightarrow Ät_2SnO + 2\ NHÄt_2$$

$$Me_2Sn(NÄt_2)_2 + H_2O \longrightarrow Me_2SnO + 2\ NHÄt_2.$$

Die bei der Hydrolyse entstehenden wasserdampf-flüchtigen, polymeren Dialkylzinnoxyde verhindern eine genaue Bestimmung des Gehalts der Verbindung an $NHÄt_2$ auf Grund ihrer schwach alkalischen Reaktion, wenn das bei der Hydrolyse der Verbindung unter Zugabe von NaOH in Freiheit gesetzte $NHÄt_2$ zur Titration in eine Vorlage destilliert wird. Die Zinnbestimmungen zeigen jedoch, daß die zur Analyse verwendeten Substanzen rein waren, so daß eine geringe Differenz der Amin-Analyse vernachlässigt werden konnte. Die Verbindungen sind sehr schwer zu destillieren, Überhitzung und Siedeverzug oft kaum vermeidbar.

c. Zinn-triamide der Formel $RSn(NR_2')_3$

α. Methylzinn-tris-dimethylamid

Bisher wurden zur Darstellung der Zinnamide die entsprechenden Zinnchloride umgesetzt. Bei der Darstellung von $MeSn(NMe_2)_3$ wurde festgestellt, daß auch die entsprechenden Alkylzinn-bromide verwendet werden können:

$$MeSnBr_3 + 3\ LiNMe_2 \longrightarrow MeSn(NMe_2)_3 + 3\ LiBr$$

Das zur Reaktion in Äther benötigte Lithium-dimethylamid wurde vorerst wieder durch Umsatz von LiPh mit $NHMe_2$ dargestellt. Die Umsetzung verlief in analoger Weise wie bei der Darstellung der Zinnmono- und -diamide. Wie die quant. Analyse (Sn : N = 1 : 2.84) zeigte, war die in etwa 40proz. Ausbeute erhaltene Substanz vom Siedepunkt 45-50°C/1 Torr nicht rein. Es konnte Diphenyl, entstanden bei der Darstellung von Lithiumphenyl:

$$PhBr + 2\,Li \longrightarrow LiPh + LiBr$$

$$LiPh + PhBr \longrightarrow Ph\text{-}Ph + LiBr,$$

als Beiprodukt nachgewiesen werden. Nach A. SCHLENK [20] vermag das als Nebenprodukt gebildete Diphenyl weiterhin Li zu addieren,

so daß das entstandene Dilithium-diphenyl seinerseits in der Lage ist, sich mit Dimethylamin umzusetzen:

Hierbei entsteht 1.4-Dihydrodiphenyl vom Sdp. 110°C/10 Torr, welches daher ebenfalls als ein Bestandteil der Verunreinigungen des $MeSn\text{-}(NMe_2)_3$ (Sdp. 45-50°C/1 Torr) zu erwarten war.

Um diese störenden Beimengungen dampfflüchtiger Kohlenwasserstoffe bei der Darstellung von $MeSn(NMe_2)_3$ zu vermeiden, wurde im folgenden $LiNMe_2$ durch Umsatz von Butyl-lithium mit Dimethylamin dargestellt [21]:

$$BuLi + HNMe_2 \longrightarrow LiNMe_2 + BuH.$$

Li-Butyl wurde seinerseits aus Butyl-chlorid und Lithium nach einer etwas abgeänderten Vorschrift von H. GILMAN [22] gewonnen:

$$BuCl + 2\,Li \longrightarrow BuLi + LiCl.$$

Die anschließende Umsetzung mit $MeSnBr_3$ erfolgte in Äther, welcher nach Beendigung der Reaktion abgezogen und durch abs. Pentan ersetzt wurde. Diese Arbeitsweise ermöglichte die vollständige Entfernung von LiBr, welches in Äther teilweise löslich ist, durch anschließendes Abzentrifugieren. Es hatte sich nämlich gezeigt, daß beim Versuch der Destillation des Zinnamids aus der ursprünglichen Ätherlösung das Zurückhalten durch vorhandene Lithiumsalze

zu einer Zersetzung der gesuchten Verbindung führte. Das Abzentrifugieren erwies sich vorteilhaft, da beim Versuch, den Rückstand durch Absaugen unter Stickstoff abzutrennen, die Filterporen durch beigemengtes, amorphes Hydrolysat verstopft wurden.

Die gesuchte Verbindung wurde aus der petrolätherischen Lösung in 40proz. Ausbeute durch Destillation erhalten. Es gelang nicht, die Substanz in größerer Reinheit darzustellen (Sn : N = 1 : 2.7), wofür die allzu leichte Abspaltbarkeit von $NHMe_2$ (s.S. 28) verantwortlich zu machen ist.

β. Methylzinn-tris-diäthylamid

Zu einer über Lithiumphenyl dargestellten ätherischen Lithium-diäthylamid-Lösung wurde Methylzinn-trichlorid als ätherische Suspension unter Rühren zugetropft. Die Reaktion

$$MeSnCl_3 + 3\ LiNÄt_2 \longrightarrow MeSn(NÄt_2)_3 + 3\ LiCl$$

setzte sofort ein. Von ausgefallenem Lithiumchlorid wurde anschließend abdekantiert, der Äther abgezogen und das Zinnamid bei etwa 120°C/1 Torr in eine gekühlte Vorlage eindestilliert. Nachdem das gesuchte Produkt übergegangen war, schieden sich im Kühler Kristalle ab, die durch Fächeln in eine Vorlage gebracht werden konnten +). Aus oben beschriebenen Gründen bereitete auch hier die Reindarstellung große Schwierigkeiten.

γ. Zusammenfassende Betrachtung der Zinn-triamide

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die dargestellten Zinn-triamide, farblose bis leicht gelbliche Flüssigkeiten von unerwartet tiefen Siedepunkten, eine stärkere Neigung zur Hydrolyse zeigen als die Zinn-diamide und sich sehr rasch mit Spuren von Feuchtigkeit zu polymeren Alkylstannonsäuren zersetzten:

$$MeSn(NMe_2)_3 + 2\ H_2O \longrightarrow MeSnOOH + 3\ NHMe_2$$

$$MeSn(NÄt_2)_3 + 2\ H_2O \longrightarrow MeSnOOH + 3\ NHÄt_2.$$

Die Verbindungen sind in reinem Zustand stabil und verfärben sich rasch bei Anwesenheit geringer Mengen an Verunreinigung. Eine wesentlich verbesserte Reindarstellung der Zinn-triamide läßt die Verwendung des über Lithiumaddition

+) Die Untersuchung dieser Kristalle wird von Herrn D.Schmid vorgenommen.

an Naphthalin dargestellten Lithiumamids, sowie der Ersatz des als Lösungsmittel dienenden Äthers durch Pentan mit nachfolgendem Abzentrifugieren des Niederschlags erwarten. Diese Arbeitsweise wurde jedoch auf Grund der hier gemachten Erfahrungen erst zu einem späteren Zeitpunkt entwickelt.

d. Zinn-tetramide der Formel $Sn(NR_2)_4$

α. Zinn-tetrakis-diäthylamid [+)]

Die Darstellung der Zinnamide wurde in Richtung von den Sn-Monoamiden zu den Di-, Tri- und Tetramiden in zunehmendem Maße schwieriger. Konnten auch Sn-Mono- und Diamide auf die beschriebene Weise noch mit gutem Erfolg dargestellt werden, so traten doch bereits hier Schwierigkeiten bei der Reindarstellung durch oftmalige Destillation auf. Bei der Synthese der Zinn-triamide kam dazu noch eine Ausbeuteverschlechterung. Die Gründe hierfür wurden bereits angegeben: Verunreinigung durch Nebenprodukte, entstanden bei der Lithiumdialkylamid-Darstellung und Zersetzung infolge des Zurückhaltens durch nicht beseitigtes Lithiumhalogenid. Die Darstellung von Sn-Tetramid durch Umsatz von $LiNR_2$, dargestellt über LiPh und NHR_2, mit SnX_4 in ätherischer Lösung nach der Gleichung

$$SnX_4 + 4\ LiNR_2 \longrightarrow Sn(NR_2)_4 + 4\ LiX$$

blieb in wiederholten Versuchen erfolglos. Das Zurückhalten von $Sn(NR_2)_4$ durch das ausgefällte Lithiumhalogenid war offensichtlich hier so stark (4 LiX!), daß es auch am HV nicht gelang, auch nur geringe Mengen an Sn-Tetramid vor dessen Hitzezersetzung überzudestillieren. Wahrscheinlich ist hierfür auch eine Komplexbildung verantwortlich, welche dem Bestreben des Zinns entspricht, seine Koordinationszahl auf 6 zu erhöhen:

$$Sn(NR_2)_4 + 2\ LiX \longrightarrow Li_2[Sn(NR_2)_4X_2].$$

In einem weiteren Versuch wurde wieder überschüssiges $LiNÄt_2$ (dargestellt über LiPh) mit $SnCl_4$-Ätherat in Äther umgesetzt, das ausgefallene LiCl jedoch abzentrifugiert. Bei der anschließenden Destillation ging nach dem Äther bei 115-140° C/1 Torr in 20proz. Ausbeute unreines $Sn(NÄt_2)_4$, gefolgt von Diphenyl (siehe unter Darstellung der Zinn-triamide) über. Eine Reindarstellung durch Fraktionierung des Produktes am HV gelang nicht (Sn : N = 1 : 3.7).

+) Die Darstellung erfolgte gemeinsam mit D.Schmid.

Die Ausbeute konnte jedoch auf 53% gesteigert werden, als in einem erneuten Versuch nach der Reaktion der Äther abgedampft und durch Pentan ersetzt wurde. LiCl wurde wieder abzentrifugiert. Da LiCl in Äther noch teilweise löslich ist, kann die schlechte Ausbeute im vorhergehenden Versuch wieder auf das Zurückhalten durch das nach dem Abdampfen des Äthers ausgefallene LiCl neben einer eventuellen Komplexbildung zurückzuführen sein. Da das Zinnamid in Pentan löslich war, wurde LiCl vollständig ausgefällt und die Tendenz zur Bildung eines Komplexes

$$Li_2[Sn(NÄt_2)_4Cl_2] \rightleftharpoons Sn(NÄt_2)_4 + 2\ LiCl$$

im unpolaren Lösungsmittel verringert. Konnte auch auf diese Weise die Substanz in guter Ausbeute erhalten werden, so war doch die Reindarstellung der extrem hydrolysablen Verbindung noch mit großen Schwierigkeiten verbunden.

In einem weiteren Versuch wurde daher Zinn-tetrabromid mit Lithium-diäthylamid (zur Vermeidung der Beiprodukte Diphenyl und Dihydro-diphenyl über Li-Addition an Naphthalin dargestellt) in Äther umgesetzt, anschließend der Äther durch Pentan ersetzt, LiBr abzentrifugiert und die Pentanlösung destilliert. Das Sn-Tetraamid wurde in 60-70proz. Ausbeute erhalten und konnte leicht durch Destillation gereinigt werden. Sdp. 116°C/1 Torr. Analysenergebnis:
Sn : N = 1 : 3.984.

β. Zusammenfassende Charakterisierung

Zinn-tetrakis-diäthylamid ist eine farblose Flüssigkeit mit ungewöhnlich starker Hydrolyseneigung. Mit Wasser erfolgt explosionsartige Reaktion zu Zinndioxyd bzw. polymeren Zinnsäuren:

$$Sn(NÄt_2)_4 + 2\ H_2O \longrightarrow SnO_2 + 4\ NHÄt_2.$$

Zur Darstellung eignen sich $SnCl_4$ und $SnBr_4$; SnJ_4 setzt sich nur langsam und unvollständig um. Die Reindarstellung der in beliebiger Menge gewinnbaren Substanz bereitet keine Schwierigkeiten bei Verwendung von reinem $LiNÄt_2$, doch sind Vorkehrungen zu treffen, um jeden Zutritt von Luft und Feuchtigkeit während der Darstellung zu vermeiden. Die vollkommen reine Substanz ist stabil und beständig gegen reinen Sauerstoff. Die Darstellung weiterer N-alkylsubstituierter Zinn-tetramide dürfte auf Grund der bisher gemachten Erfahrungen ohne weitere Schwierigkeiten verlaufen.

e. Allgemeine Beobachtungen und Ergebnisse bei der Darstellung von Alkylzinn(IV)-amiden

Anschließend seien noch allgemeine Beobachtungen und Ergebnisse bei der Darstellung der bisher beschriebenen Alkyl-zinnamide wiedergegeben.

α Auswahl von Reaktionspartnern und Lösungsmitteln

Zur Frage der allgemein besten Darstellungsweise unter den bei den einzelnen (Alkyl-)Zinnamiden angeführten Möglichkeiten hat sich bezüglich der Auswahl der Reaktionspartner, (Alkyl-)Zinnhalogenide und Lithium-dialkylamid, sowie des Reaktionsmediums, folgendes ergeben:

1. Das zur Umsetzung benötigte (Alkyl-)Zinnhalogenid ist als Chlorid in allen Fällen verwendbar. An Stelle der Chloride können auch die Bromide eingesetzt werden, jedoch hat man die gegenüber LiCl bessere Löslichkeit von LiBr in Äther zu beachten (Ersatz des Äthers durch Pentan). Jodide reagieren langsam und unvollständig. Sie scheiden für die Darstellung aus. Die (Alkyl-)Zinnhalogenide werden in Äther gelöst bzw. suspendiert zur Reaktion verwendet. Die Ätherat-Bildung erfolgt oft unter starker Wärmetönung. Eine allzu heftige Umsetzung mit $LiNR_2$ kann so vermieden werden.

2. Die Darstellung von $LiNR_2$ erfolgte auf drei verschiedene Arten: Durch Umsatz von Li-Phenyl, von Li-Butyl und von Dilithium-naphthalid mit $NHÄt_2$. Unter den genannten Möglichkeiten ist der letzteren der Vorzug zu geben, da die Nebenprodukte nach der Umsetzung zu $LiNÄt_2$ abdestilliert werden können und reines $LiNÄt_2$, in frischem Äther suspendiert, zur Reaktion gelangt. Man hat $LiNÄt_2$ im Überschuß zu verwenden, um eine Verunreinigung der Zinnamide durch (Alkyl-)Zinnhalogenide zu vermeiden. An Stelle von $LiNR_2$ können auch $NaNR_2$ und KNR_2 verwendet werden, deren Darstellung in hohen Konzentrationen (bis zu 2 Mol/Liter) in unserem Arbeitskreis gelang [18].

3. Als Lösungsmittel eignet sich Äther. Eine Ausbeuteverbesserung wird erzielt, wenn nach beendeter Reaktion der Äther durch Pentan ersetzt wird.

β. Hinweise zum Reaktionsverlauf

Einen Hinweis zum Reaktionsverlauf gibt die Beobachtung, daß beim Eintragen der (Alkyl-)Zinnhalogenide in die $LiNR_2$-Lösung sofort ein weißer, voluminöser Niederschlag entsteht, der sich im weiteren Verlauf wieder löst, während fein kristallines LiCl in zunehmendem Maße abgeschieden wird. Diese Beob-

achtung sowohl wie die bekannte Komplexbildungstendenz der (Alkyl-)Zinnhalogenide lassen eine primäre Komplexbildung und stufenweisen Ersatz der Halogenatome wahrscheinlich erscheinen, wie am Beispiel des Zinn-tetrachlorids ausgeführt sei:

$$SnCl_4 + 2\,LiNÄt_2 \longrightarrow Li_2[SnCl_4(NÄt_2)_2] \longrightarrow Li[SnCl_3(NÄt_2)_2] + LiCl\downarrow$$

$$Li[SnCl_3(NÄt_2)_2] + LiNÄt_2 \longrightarrow Li_2[SnCl_3(NÄt_2)_3] \longrightarrow Li[SnCl_2(NÄt_2)_3] + LiCl\downarrow$$

$$Li[SnCl_2(NÄt_2)_3] + LiNÄt_2 \longrightarrow Li_2[SnCl_2(NÄt_2)_4] \rightleftharpoons Sn(NÄt_2)_4 + 2\,LiCl\downarrow .$$

Ein stufenweiser Ersatz der Halogenatome wurde auch bereits für die Aminolyse von $SnCl_4$ mit NH_3 angenommen [17]. Diese Reaktionsweise würde auch das Entstehen des Lithiumchlorid-Niederschlages in einer Zeitreaktion erklären. Weitere Hinweise finden sich bei der Darstellung von Zinn-tetrakis-diäthylamid. In Betracht zu ziehen ist jedoch auch ein Wechsel der Koordinationszahlen des Zinns zwischen vier und sechs an Stelle des Wechsels zwischen fünf und sechs:

$$SnCl_4 + 2\,LiNÄt_2 \longrightarrow Li_2[SnCl_4(NÄt_2)_2] \longrightarrow SnCl_2(NÄt_2)_2 + 2\,LiCl$$

$$SnCl_2(NÄt_2)_2 + 2\,LiNÄt_2 \longrightarrow Li_2[SnCl_2(NÄt_2)_4] \rightleftharpoons Sn(NÄt_2)_4 + 2\,LiCl\downarrow .$$

Ein analoger Verlauf könnte auch bei der Darstellung der übrigen Alkylzinnhalogenide erwartet werden. Die Ausbeuteverbesserung beim Ersatz von Äther durch Pentan wäre verständlich, da im unpolaren Lösungsmittel die Bildungstendenz polarer Komplexe abnimmt und das ausgefällte LiCl eine Verschiebung des Gleichgewichts zu Gunsten des Zinnamids erwarten läßt.

γ. Vergleich der Siedepunkte von Zinnchloriden und Zinnamiden

Ein Vergleich der Siedepunkte stellt eine nicht unwesentliche Hilfe für die Darstellung noch unbekannter Zinnamide dar. Bei den Zinn-monoamiden wurde bereits die Ähnlichkeit der Siedepunkte von Trialkyl-zinnchloriden und entsprechenden Trialkylzinn-diäthylamiden erwähnt. Wie die folgende Gegenüberstellung zeigt, lassen sich noch in beschränktem Umfang auch die Dialkylzinn-dichloride mit den entsprechenden Zinnamiden vergleichen:

	Sdp.		Sdp.
$Me_3SnNÄt_2$	156°C	Me_3SnCl	155°C
$Me_2Sn(NÄt_2)_2$	125°C/1 Torr	Me_2SnCl_2	190°C
$MeSn(NÄt_2)_3$	120°C/1 Torr	$MeSnCl_3$	110°C
$Sn(NÄt_2)_4$	116°C/1 Torr	$SnCl_4$	116°C

Zu ersehen ist, daß sowohl bei den Sn-Amiden wie bei den Sn-Chloriden die Dialkyl-Verbindungen den höchsten Siedepunkt besitzen. Zinn-tetramid zeigt ebenso wie Methylzinn-tris-diäthylamid eine starke Siedepunktsdifferenz zum Zinntetrachlorid bzw. Methylzinn-trichlorid.

Die wesentlich tiefer liegenden Schmelzpunkte der Zinnamide dürften u.a. auf sterische Effekte der raumfüllenden Dialkylamino-Gruppen zurückzuführen sein.

δ. Nebenprodukte der Zinnamid-Darstellung

Auch bei sehr sorgfältigem Arbeiten konnte die Ausbeute an Zinnamiden nicht über 70% gesteigert werden. Ein Gleichgewichtszustand der Reaktionsteilnehmer ist auszuschließen, da durch das Ausscheiden von LiX aus der Lösung (Petroläther) ein vollständiger Umsatz zu Sn-Amiden hätte erfolgen müssen. Die bei sehr sorgfältigem Arbeiten auftretenden Verluste durch Hydrolyse konnten nur wenige Prozente betragen. Als Destillationsrückstände blieben jeweils braune, unlöslich und hochpolymer erscheinende Verbindungen zurück; in einer zwischen der Vakuumapparatur und der Destillationsanlage befindlichen Kühlfalle wurden größere Mengen abgespaltenen Diäthylamins nachgewiesen. Auch bei wiederholter Destillation der schon fast reinen Verbindungen wurde die Abspaltung von $NHÄt_2$ festgestellt. Es hinterblieb auch hierbei eine beträchtliche Menge an braunem Rückstand. Dieses Verhalten wurde bei allen bisher dargestellten Zinnamiden

beobachtet. Beachtung verdienen auch die Farbänderungen der Substanzen. Die ganz reinen Verbindungen sind farblos und können in abgeschmolzenen Glasgefäßen oder über Quecksilber jahrelang unverändert aufbewahrt werden. In mit Siliconfett gedichteten Glasgefäßen findet dagegen eine langsame Zersetzung statt. Hierbei verfärben sich die Verbindungen über hellgelb → gelb → dunkelrot unter Abscheidung eines rotbraunen Festkörpers. Die Verbindungen enthalten dann größere Mengen an gelöstem NHR_2. Das ist ein Hinweis auf eingetretene Kondensationen, wobei das freie Elektronenpaar des Stickstoffs eine Rolle bei der Lichtabsorption spielen könnte. Zugleich tritt ein charakteristischer Geruch (ähnlich dem von grünen Bohnen) auf, welcher den reinen Zinnamiden nicht eigen ist. Die Geschwindigkeit der Zersetzung nimmt von den Monoamiden zum Tetramid hin zu und besitzt beim $Bu_3SnNÄt_2$ unter den bisher dargestellten Sn-Amiden ein Minimum. Das zu Dichtungszwecken verwendete Siliconfett wurde langsam zersetzt, so daß der Zutritt geringer Mengen feuchter Luft der Grund für eine Protonen- oder Hydroxylionen-katalysierte Kondensation sein könnte.

δ_1. Nebenprodukte der Alkylzinn-monoamid-Synthese

Die leichte Abspaltbarkeit von Dialkylamin läßt die Beweglichkeit der am Sn hängenden Dialkylamino-Gruppe erkennen. Noch nicht geklärt ist die Herkunft des zur Abspaltung von NHR_2 erforderlichen Wasserstoffs, der sowohl einer N-Alkyl-, wie auch einer Sn-Alkylgruppe entstammen kann. In letzterem Falle würde ein kettenförmiges Poly-dimethylzinn-methylen entstehen:

I. $$x\ (CH_3)_3SnN(C_2H_5)_2 \longrightarrow \left(-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Sn}}-CH_2-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Sn}}-CH_2-\right)_{x/2} + x\ NH(C_2H_5)_2$$

im ersteren Falle als erster Kondensationsschritt die Reaktion

II. $$2\ (CH_3)_3SnN(C_2H_5)_2 \longrightarrow H_3C-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Sn}}-\underset{}{\overset{C_2H_5}{N}}-\underset{CH_3}{\overset{H}{C}}-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Sn}}-CH_3 + NHC_2H_5$$

D. SCHMID [18] erhielt bei wiederholten Darstellungen von $Me_3SnNÄt_2$ im Anschluß an das monomere Zinnamid erst ein Gemisch und dann bei weiterem Temperaturanstieg, als annähernd reine Verbindung konstant bei 135°C/1 Torr übergehend, ein Dimeres als rote Kristalle. Für die Substanz wurde eine Kondensation unter Abspaltung von Wasserstoff einer Sn-gebundenen CH_3-Gruppe nach Formel I in Betracht gezogen:

$$2\ (CH_3)_3Sn\text{-}NÄt_2 \longrightarrow H_3C\text{-}Sn(CH_3)_2\text{-}CH_2\text{-}Sn(CH_3)_2\text{-}NÄt_2 + HNÄt_2.$$

In Betracht zu ziehen ist jedoch auch eine Kondensation nach Reaktion II. Da nur 98.85% der schwer zu reinigenden Substanz analytisch erfaßt wurden, gibt nach meiner Ansicht die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung für beide Formeln eine befriedigende Übereinstimmung mit den theoretisch errechneten Werten:

Analyse: C = 27.80%; H = 6.24%; N = 2.50%; Sn = 63.46%; Mol.Gew. 561.6

theor.: C = 27.86%; H = 5.75%; N = 2.64%; Sn = 62.61%; Mol.Gew. 531.8.

Der Umsatz mit verd. HCl führte zu Trimethyl-zinnchlorid und Diäthyl-ammoniumchlorid [18]:

$$\text{I.}\quad Me_3Sn\text{-}CH_2\text{-}Sn(Me)_2\text{-}NÄt_2 + 3\ HCl \longrightarrow 2\ Me_3SnCl + (NH_2Ät_2)Cl.$$

$$\text{bzw. II.}\quad Me_3Sn\text{-}N(Ät)\text{-}CH(Me)\text{-}SnMe_3 + 3\ HCl \longrightarrow 2\ Me_3SnCl + (NH_2Ät_2)Cl.$$

Diese Reaktion bestätigt zwar die angenommene dimere Form, läßt aber keine Unterscheidung beider Formeln zu. Da die Kondensation von Zinn-tetramid durch das Fehlen Sn-ständiger Alkylgruppen nur durch Abspaltung von Wasserstoff einer N-gebundenen Alkylgruppe verständlich wird, gewinnt Formel II eine gewisse Bevorzugung. - Die Abspaltung von $NHÄt_2$ erfolgte unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (bei Z.T. und bei der Hitzezersetzung während der Destillation). Es ist daher noch die Möglichkeit eines gleichzeitigen Kondensationsverlaufes nach Reaktion I und II, sowie eine bei verschiedenen Temperaturen unterschiedlich verlaufende Kondensation in Betracht zu ziehen.

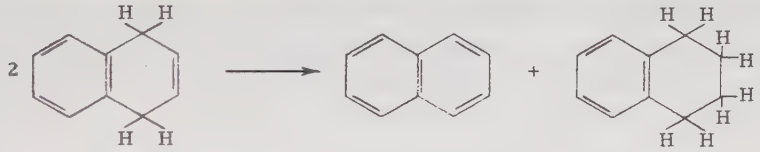
Reines $Me_3SnNÄt_2$ zeigt beim Erhitzen im Bombenrohr auf 300°C nach D. Schmid kein Kondensationsbestreben. Es wäre zu untersuchen, ob die offensichtlich katalysierte Abspaltung nicht durch H^+- oder OH^--Ionen bewirkt wird, deren Vorhandensein durch die Anwesenheit von geringen Mengen an amphoterem Hydrolysat (Me_3SnOH) als Verunreinigung erklärbar ist.

Angeblich reines $Me_3SnNÄt_2$, nachgewiesen durch Amin-Analyse +), wurde

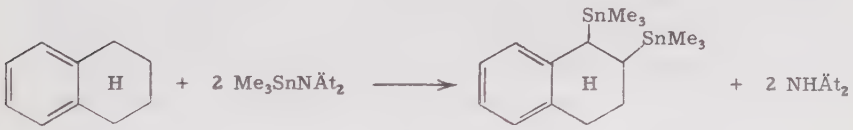
+) Die Amin-Analysen stoßen infolge dampfflüchtigen Me_3SnOH, gebildet bei der Hydrolyse des Zinnamids, beim Überdestillieren des freien $NHÄt_2$ auf Schwierigkeiten.

nach D. SCHMID [18] im Bombenrohr auf 300°C erhitzt. Hierbei konnten weiße Kristalle vom Sdp. 150°C/1 Torr, Smp. 40°C erhalten werden. Die Analyse, bei welcher 99.16% der Substanz erfaßt wurden, ergab 51.54% Sn; 41.25% C; 6.37% H.

Nach meiner Meinung war die Verbindung kein Kondensationsprodukt des reinen Zinnamids, wie das Verhältnis Sn : C = 1 : 8 zeigt. Bei der angegebenen Art der Darstellung ($LiNÄt_2$ dargestellt über Li-Addition an Naphthalin) konnte $Me_3SnNÄt_2$ (Sdp. 45-50°C/1 Torr) durch das dampfflüchtige Dihydronaphthalin von ähnlichem Siedepunkt (Sdp. 65-70°C/1 Torr) verunreinigt gewesen sein. Dihydronaphthalin setzt sich zu Naphthalin und Tetralin um +):



Da die von Zinnamiden bei hohen Temperaturen abgespaltene $Ät_2N$-Gruppe ein starkes Bestreben zu haben scheint, anderen Verbindungen den Wasserstoff zu entreißen, ist eine Reaktion mit Tetralin nicht unwahrscheinlich:



Die Summenformel von Bis-trimethylzinn-tetralin ist $C_{16}H_{28}Sn_2$, die Summenformel der weißen Kristalle ergibt sich aus der Analyse zu $C_{16}H_{29}Sn_2$. Die Existenz dieser Verbindung ist allerdings auf Grund der angegebenen Darlegungen noch nicht gesichert.

δ_2. Nebenprodukte der Dialkylzinn-diamid-Synthese

Die in einer Nebenreaktion der Zinn-diamid-Darstellung entstandenen Polymeren lassen zu ihrer Deutung noch eine weitere Möglichkeit offen. Wie bei den Zinn-monoamiden ist auch hier die Abspaltung von Wasserstoff einer Sn-gebundenen Alkylgruppe zur Bildung von $NHÄt_2$ ebenso in Erwägung zu ziehen,

+) Diese Hydrierung verläuft nach H. WIELAND Pd-katalysiert bei Z.T.

wie die Reaktion mit dem Wasserstoff einer N-gebundenen Alkylgruppe. In beiden Fällen kann auf Grund der tetraedrischen Valenzanordnung am Zinn mit dem Auftreten von Raumnetzstrukturen gerechnet werden. Zusätzlich besteht noch die Möglichkeit einer Disproportionierung der Alkylzinn-diamide, worauf einige später beschriebene Befunde bei der Darstellung von Phenylzinn-amiden hinweisen:

$$2\ R_2Sn(NR_2')_2 \longrightarrow R_3SnNR_2' + RSn(NR_2')_3.$$

Da die entstehenden Verbindungen ihrerseits wieder zu kondensieren vermögen, gelingt ein Nachweis nur schwer.

δ_3. Nebenprodukte der Alkylzinn-triamid-Synthese

Die Möglichkeiten einer Erklärung für die Kondensation von Alkylzinn-triamiden sind analog den bereits beschriebenen. Auch hier ist zusätzlich eine einleitende Disproportionierung als möglich zu betrachten:

$$2\ RSn(NR_2')_3 \longrightarrow R_2Sn(NR_2')_2 + Sn(NR_2')_4$$

δ_4. Nebenprodukte der Zinn-tetramid-Synthese

Bei den Sn-Tetramiden bleibt als einzige Möglichkeit zur Kondensation die Abspaltung von Wasserstoff der N-Alkylgruppen. Zu klären bleibt jedoch noch die Frage, wieviel Wasserstoff eines C-Atoms für die Kondensation zur Verfügung stehen. Der erste Kondensationsschritt müßte also wie folgt formuliert werden:

Abschließend hierzu sei noch einmal betont, daß die Betrachtungen über die Kondensation nur hypothetischen Charakter haben und lediglich als Arbeitshypothese für eine Aufklärung der komplizierten Verhältnisse dienen sollen.

ε. Thermolyse von Tributylzinn-diäthylamid

Zur Hitzezersetzung reinen Tributylzinn-diäthylamids (absolut frei von Hydrolysat) wurde die Substanz unter Stickstoff (Vermeidung jeglicher Möglich-

keit zur Hydrolyse) bei Normaldruck in einem Kölbchen mit Rückflußkühler bis auf 300°C erhitzt. Es trat Zersetzung und Rücklauf von Diäthylamin ein. Nach jeweiligem Abkühlen wurden die flüchtigen Bestandteile im Abstand von je einer halben Stunde im Vakuum vorsichtig abgezogen. Als Rückstand hinterblieb metallisches Zinn, die flüchtigen Bestandteile in der Gefrierfalle waren Diäthylamin und eine Flüssigkeit von teils ungesättigtem Charakter, welche ab etwa -8°C siedete, wahrscheinlich ein Gemisch von Butan und Buten. Ähnlich der Hitzezersetzung von Bu_3SnCl [23]

$$2\ (C_4H_9)_3SnCl \longrightarrow 3\ C_4H_{10} + 3\ C_4H_8 + Sn + SnCl_2$$

findet hier wohl eine Zersetzung in Butan und Buten, Zinn und Diäthylamin statt:

$$(C_4H_9)_3SnNÄt_2 \longrightarrow C_4H_{10} + 2\ C_4H_8 + Sn + NHÄt_2$$

2. Darstellung phenyl-substituierter Zinnamide

Sn-gebundene Alkylgruppen erhöhen die Elektronendichte am Zinn auf Grund von Induktion und Hyperkonjugation. Hierbei überwiegt der induktive Effekt, da Äthylgruppen einen stärkeren Einfluß auf die Polarität der Sn-N-Bindung haben als Methylgruppen (Methyl-Sn-amide sind beständiger als Äthyl-Sn-amide). Es konnte angenommen werden, daß Alkylgruppen am Zinn die Abspaltbarkeit Sn-gebundener R_2N-Gruppen erleichtern. Auf der Suche nach hydrolyse-stabileren Substanzen konnte daher erwartet werden, daß der Ersatz von Sn-Alkyl- durch Sn-Phenyl-Gruppen auf Grund des elektronenentziehenden Effektes zu einer größeren Beständigkeit der Verbindungen gegen Feuchtigkeit durch Verringerung der Polarität der Sn-N-Bindung führen würde. Zugleich mußte hierbei eine Erhöhung des Siedepunktes eintreten. Diese Erwartungen wurden bestätigt. Einer Verminderung der Kondensationsneigung auf Grund geringerer Polarität der Sn-N-Bindung stand die bei erhöhter Temperatur bevorzugte Hitzekondensation durch thermische Bindungslockerung gegenüber, so daß zwar keine Ausbeuteverbesserung, jedoch eine größere Stabilität der Verbindungen bei Z. T. erwartet werden konnte.

a. Phenylzinn-tris-diäthylamid

Eine über Li-Addition an Naphthalin dargestellte ätherische Lithiumdiäthylamidlösung im Überschuß wurde unter Eiskühlung und Rühren langsam mit einer

ätherischen Lösung von Phenylzinn-tribromid unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß umgesetzt:

$$PhSnBr_3 + 3\ LiNÄt_2 \longrightarrow PhSn(NÄt_2)_3 + 3\ LiBr.$$

Nach 6stündigem Kochen am Rückfluß wurde ausgefallenes LiBr abzentrifugiert, aber kein Lösungsmittelwechsel vorgenommen. Der Äther wurde bis 90°C im Vakuum abgezogen und bei 120-142°C/1 Torr ging das gelbgefärbte Rohprodukt in 60proz. Ausbeute über. Phenylzinn-tris-diäthylamid ist eine in reinem Zustand farblose, durch geringe Mengen beigefügten Kondensats gelb gefärbte Flüssigkeit. Der Siedepunkt beträgt etwa 128°C/1 Torr, der Smp. -92°C. Als Rückstand bei den Destillationen hinterblieben dunkel gefärbte Polymere, in der Kühlfalle zwischen Apparatur und Vakuumpumpen befand sich wieder eine größere Menge abgespaltenen Diäthylamins. Die Verbindung ist wesentlich beständiger gegen Feuchtigkeit als die Alkylzinn-triamide, doch erfolgt mit Wasser die Hydrolyse rasch zu Phenylstannonsäure:

$$PhSn(NÄt_2)_3 + 2\ H_2O \longrightarrow PhSnOOH + 3\ NHÄt_2.$$

Bei Z.T. ist die Verbindung beständig. Die Analyse ergab Sn : N = 1 : 3.04.

b. Diphenylzinn-bis-diäthylamid

Die Darstellung von $Ph_2Sn(NÄt_2)_2$ erfolgte analog der beschriebenen Synthese von $PhSn(NÄt_2)_3$ nach der Gleichung:

$$Ph_2SnCl_2 + 2\ LiNÄt_2 \longrightarrow Ph_2Sn(NÄt_2)_2 + 2\ LiCl.$$

Abweichend davon wurde der Äther der verwendeten $LiNÄt_2$-Lösung vor der Umsetzung im Vakuum bis 130°C Ölbadtemperatur abgezogen und die trockene Substanz auch von Spuren anhaftenden Naphthalins und Dihydronaphthalins durch Ausfächeln der gesamten Apparatur befreit. Das trockene $LiNÄt_2$ wurde darauf in hochsiedendem Petroläther suspendiert und mit festem Ph_2SnCl_2 umgesetzt. Nach 14stündigem Rühren (in späteren Versuchen erwies sich kurzzeitigeres Rühren vorteilhafter) wurde ausgefälltes LiCl abzentrifugiert. In nur 21proz. Ausbeute ging bei der darauffolgenden Destillation das Diamid bei 150-175°C/1 Torr über, gefolgt von einer Fraktion 190-210°C/1 Torr einer rotbraunen Substanz, welche als verunreinigtes Tetraphenylzinn identifiziert wurde. Die Hauptmenge des Zinnamids verblieb als polymerer Rückstand. Die Umsetzung scheint in hoch-

siedendem Petroläther als Reaktionsmedium nur mit schlechtem Erfolg zu verlaufen. Nach wiederholter Vakuumdestillation wurde $Ph_2Sn(NÄt_2)_2$ durch Analyse identifiziert. Sn : N = 1 : 1.97. Die reine Verbindung ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. etwa 160°C/1 Torr, Smp. -95°C. Geringe Verunreinigungen färben die Substanz gelb. Auch hier macht sich eine stark verringerte Hydrolyseneigung auf Grund des Einflusses der Phenylgruppen bemerkbar. Mit Wasser erfolgt Reaktion zu Diphenylzinn-oxyd:

$$Ph_2Sn(NÄt_2)_2 + H_2O \longrightarrow Ph_2SnO + 2\ NHÄt_2.$$

c. Triphenylzinn-diäthylamid

Triphenylzinn-diäthylamid [18] ist als einziges der bisher dargestellten Zinnamide bei Z. T. kristallin und wurde analog der angegebenen Vorschriften von D. SCHMID synthetisiert. Die in guter Ausbeute erhaltene, farblose bis leicht gelbliche Substanz siedet bei etwa 170°C/1 Torr; Smp. 40°C.

d. Allgemeine Bemerkungen zur Darstellung von Phenylzinn(IV)-amiden

α. Hinweise zur Destillation

Allgemein kann zur Darstellung der Phenylzinn-amide festgestellt werden, daß die Verbindungen sehr hoch sieden und zur Vermeidung von Kondensationen möglichst schnell bei gutem Vakuum destilliert werden müssen. Eine genaue Feststellung des Siedepunktes ist schwierig, da die öligen Substanzen besonders im unreinen Zustand unter Abspaltung von $NHÄt_2$ stark schäumen, anderseits auch Überhitzung und Siedeverzug oft zu falschen Werten führen. Ähnliches gilt auch für die hochsiedenden Alkylzinn-amide. Phenylzinn-amide sind verunreinigt bei Z. T. wesentlich stabiler als die entsprechenden Alkylverbindungen. Eine katalysierte Abspaltung von $NHÄt_2$ unter Kondensation findet bei Z. T. wenn überhaupt, so nur sehr langsam statt. So war auch keine wesentliche Farbvertiefung der aufbewahrten Verbindungen festzustellen. Den Grund hierfür dürfte die geringere Hydrolyseneigung bilden, so daß durch das Fehlen katalytischer Mengen an Protonen und Hydroxyl-Ionen die Abspaltung der Dialkylamino-Gruppe erschwert wird. Sicher ist jedoch auch, wie eingangs zur Darstellung der Phenylzinn-amide erwähnt, der stabilisierende Effekt der Phenylgruppen von Bedeutung. So eignen sich diese Verbindungen, auch hinsichtlich der einfach darstellbaren Ausgangssubstanzen, besonders gut für weitere Umsetzungen. Als Ausgangssubstanzen

können an Stelle der Phenylzinn-chloride auch hier die entsprechenden Bromide verwendet werden. Hochsiedender Petroläther eignet sich nicht als Reaktionsmedium, wie bei der Darstellung von $Ph_2Sn(NÄt_2)_2$ festgestellt werden konnte. Die hohen Temperaturen, bei welchen der Petroläther abdestilliert wird, begünstigen eine Kondensation der Zinnamide.

β. Vergleiche der Siedepunkte

Bei der Darstellung der Alkylzinn-amide wurde bereits ein starker Einfluß Sn-ständiger Alkylgruppen auf die Siedepunkte festgestellt. Erwartungsgemäß führt ein Ersatz der Alkyl- durch Phenylgruppen zu einem Anstieg der Siedetemperatur wie folgender Vergleich zeigt:

	Sdp.		Sdp.
$Me_2SnNÄt_2$	156°C/120 Torr	$Ph_3SnNÄt_2$	170°C/1 Torr
$Me_2Sn(NÄt_2)_2$	125°C/1 Torr	$Ph_2Sn(NÄt_2)_2$	160°C/1 Torr
$MeSn(NÄt_2)_3$	120°C/1 Torr	$PhSn(NÄt_2)_3$	128°C/1 Torr

γ. Nebenprodukte der Phenylzinnamid-Darstellung

Nach der Umsetzung von Phenylzinn-halogeniden mit $LiNR_2$ wurde ausgefallenes LiX abzentrifugiert und die Lösung zur Gewinnung der Sn-amide destilliert. Hierbei wurden Nebenprodukte erhalten, welche im folgenden am Beispiel der Destillation zur Gewinnung von $Ph_2Sn(NÄt_2)_2$ aufgeführt und deren Bildungsweise erörtert wird.

Bei der Destillation zur Gewinnung von $Ph_2Sn(NÄt_2)_2$ entstanden jeweils folgende Produkte:

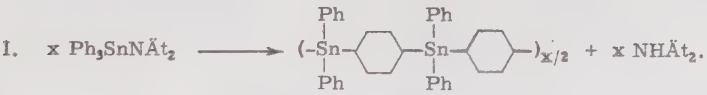
1. In der vorgeschalteten Kühlfalle befanden sich größere Mengen an abgespaltenem Diäthylamin (nicht durch Hydrolyse entstanden).
2. Die Fraktion 150-175°C/1 Torr erwies sich nach der Reinigung als $Ph_2Sn(NÄt_2)_2$ (21% d. Th.)
3. Eine nachfolgend rotbraune Fraktion (190-210°C/1 Torr) wurde als verunreinigtes Ph_4Sn identifiziert.
4. Der unlösliche, polymere Rückstand war Sn-haltig (55% des eingesetzten Zinns), enthielt spurenweise Amin, doch kein Halogen. Er war hart und schwarz ($Sn_{Met.}$), erweichte jedoch beim Erwärmen (Phenylenbrücken ?) und zersetzte sich bei hohen Temperaturen zu Ph_4Sn, Sn (Zinnspiegel) und Kohlerückständen.

Das durch Destillation erhaltene Sn-diamid war stark gelb gefärbt und noch nicht genügend rein. Bei einer weiteren Destillation zur Gewinnung der reinen Substanz wurden die gleichen Produkte wie bereits angeführt erhalten, Hauptbestandteil war jedoch hellgelb gefärbtes Zinnamid, die übrigen Verbindungen fielen nur in geringer Menge an. Eine dritte Destillation führte zu einer fast analysenreinen Substanz, die Nebenprodukte konnten vernachlässigt werden.

Gleiche Verhältnisse wurden bei der Destillation der übrigen Phenylzinnamide beobachtet, unterschiedlich war nur die Menge der verschiedenen Anteile, doch wies das Kondensat des Phenylzinn-tris-diäthylamids einen beträchtlichen Gehalt an Stickstoff auf.

γ_1. Nebenprodukte der Triphenylzinn-monoamid-Synthese

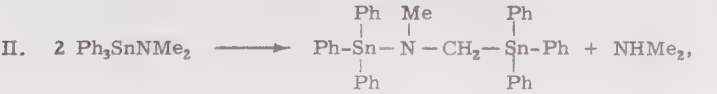
Die Abspaltung größerer Mengen an Diäthylamin (nicht durch Hydrolyse entstanden) war ein Hinweis auf eine Kondensation während der Destillation bei hohen Temperaturen. Die Reaktionsprodukte waren vor der Destillation ätherlöslich, der oben beschriebene Rückstand konnte jedoch nicht mehr in Lösung gebracht werden (versucht wurden Petroläther, Benzol, Äther, Dioxan). Somit wird eine Kondensation durch Abspaltung von Wasserstoff einer Phenylgruppe unter Bildung von kettenförmigem Poly-diphenylzinn-phenylen wahrscheinlich:



I. $x\ Ph_3SnNÄt_2 \longrightarrow (-Sn(Ph)_2-C_6H_4-Sn(Ph)_2-)_{x/2} + x\ NHÄt_2.$

Eine intramolekulare Abspaltung von $NHÄt_2$ ist wegen des damit verbundenen Auftretens von Doppelbindungen am Zinn unwahrscheinlich, außerdem müßte das hierbei entstehende Produkt destillabel sein.

Auch die Abspaltung von Wasserstoff einer N-Alkylgruppe nach der Gleichung



II. $2\ Ph_3SnNMe_2 \longrightarrow Ph_2Sn(Ph)-N(Me)-CH_2-Sn(Ph)_2-Ph + NHMe_2,$

welche zum Verständnis der Kondensationen besonders bei den Trialkylzinnamiden und Zinn-tetraamiden in Betracht gezogen wurde, scheidet aus, da die Anwesenheit von sehr geringen Mengen an Stickstoff im Rückstand eher für die Absättigung endständiger Valenzen des Kondensats nach Formel I durch Diäthylamino-Gruppen spricht.

Das bei der Destillation gebildete Tetraphenylzinn kann sein Entstehen verschiedenen Ursachen verdanken:

Wie eine trockene Destillation des Rückstandes zeigte, bei welcher Zinn, Kohlenstoff und Tetraphenylzinn gebildet wurde:

$$10x\ (-\overset{\overset{Ph}{|}}{\underset{\underset{Ph}{|}}{Sn}}-C_6H_4-) \xrightarrow{T} 3x\ Sn + 7x\ Ph_4Sn + 12x\ C,$$

kann die Entstehung von Ph_4Sn durch Zersetzung des Rückstandes bei hohen Temperaturen erfolgt sein.

Eine weitere Möglichkeit für die Bildung von Ph_4Sn wäre die Disproportionierung des Triphenylzinn-amids:

$$2\ Ph_3SnNR_2 \longrightarrow Ph_2Sn(NR_2)_2 + Ph_4Sn,$$

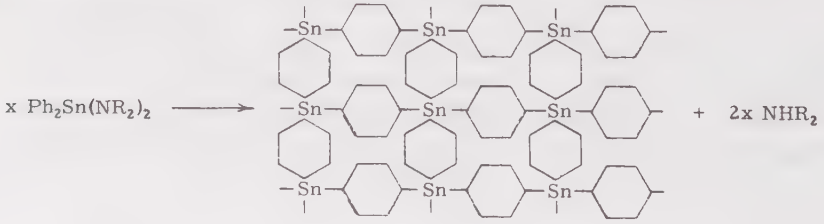
ähnlich den vielfach beschriebenen Komproportionierungen der Alkylzinn-halogenide, z.B.

$$SnCl_4 + Ph_4Sn \longrightarrow 2\ Ph_2SnCl_2.$$

Die anschließende Kondensation von $Ph_2Sn(NÄt_2)_2$ würde dann wie unter den Nebenprodukten der Diphenylzinn-diamid-Synthese beschrieben, verlaufen.

γ_2. Nebenprodukte der Diphenylzinn-diamid-Synthese

Die Darstellung von Diphenylzinn-bis-diäthylamid erfolgte mit nur 27% Ausbeute, mehr als die Hälfte des eingesetzten Zinns wurde im polymeren Rückstand nachgewiesen, große Mengen an Diäthylamin abgespalten. Zur Erklärung der Kondensation kann die Abspaltung von Wasserstoff der Phenylgruppen angenommen werden, das entstandene Poly-diphenylen-zinn hat wahrscheinlich wabenförmige Raumnetzstruktur auf Grund der tetraedrisch gerichteten Valenzanordnung am Zinn, analog $(SiO_2)_x$, wobei Silicium durch Zinn und Sauerstoff durch Phenylengruppen ersetzt wäre:



Das plastische Verhalten des Kondensats bei höherer Temperatur könnte auf die, gegenüber den Sauerstoffbrücken beweglicheren, Phenylenbrücken zurückzuführen sein. Da nur spurenweise Stickstoff nachgewiesen wurde, kommt weder eine Kondensation durch Abspaltung von Wasserstoff einer N-Alkylgruppe in Betracht, noch ist eine vorausgehende Disproportionierung etwa nach der Gleichung:

$$3\ Ph_2Sn(NR_2)_2 \longrightarrow 2\ PhSn(NR_2)_3 + Ph_4Sn$$

möglich, da durch Kondensation von Sn-triamiden, wie auch von Sn-tetraamiden stickstoffhaltige Polymere entstehen. Die thermische Zersetzung des Rückstandes führte zur Bildung von Tetraphenylzinn. Da im Kondensat jedes Zinnatom an vier Phenylenbrücken gebunden ist, ist das Entstehen von Ph_4Sn bei der thermischen Zersetzung schon vorgebildet:

$$5x\ Sn(Phenylen)_2 \longrightarrow 3x\ Sn + 2x\ Ph_4Sn + 12x\ C.$$

γ_3. Nebenprodukte der Phenylzinn-triamid-Synthese

Das Auftreten von Stickstoff im Rückstand läßt alle bisher beschriebenen Möglichkeiten zur Kondensation offen. Um eine Wiederholung zu vermeiden, sei auf die Ausführungen über die Alkylzinn-triamid-Kondensation (s. S. 28) hingewiesen. Einleitende Disproportionierung:

$$2\ PhSn(NÄt_2)_3 \longrightarrow \underset{\downarrow\ \text{Kondensation}}{Ph_2Sn(NÄt_2)_2} + \underset{\downarrow\ \text{Kondensation}}{Sn(NÄt_2)_4},$$

Abspaltung von Wasserstoff der Phenylgruppen und Abspaltung von Wasserstoff N-gebundener Alkylgruppen sind bei einer Erklärung der Bildung des Kondensats in Betracht zu ziehen.

Abschließend sei zu den Kondensationsvorgängen der Phenylzinn-amide darauf hingewiesen, daß die Abspaltung von Diäthylamin bei sehr hohen Temperaturen (Ölbad 250°C) erfolgte, bei welchen auch Umlagerungen und völlig unübersichtliche Reaktionen möglich wären.

e. Versuche zur Darstellung von Phenylzinn-tris-diäthylamid durch Komproportionierung

Ph_4Sn und $Sn(NÄt_2)_4$ wurden im Molverhältnis 1 : 3 in einem Kolben mit Rückflußkühler unter Stickstoff zusammen erhitzt. Die erwartete Bildung von Phenylzinn-triamid nach der Gleichung:

$$Ph_4Sn + 3\ Sn(NÄt_2)_4 \longrightarrow 4\ PhSn(NÄt_2)_3$$

trat nicht ein. Bei 200°C Ölbadtemperatur spaltete das Gemisch etwa 50% $NHÄt_2$ ab, als Destillationsrückstand hinterblieb eine graue, an feuchter Luft sehr langsam hydrolysierende (Abspaltung von $NHÄt_2$) Substanz (Sn-Analyse: 46%), aus welcher Ph_4Sn absublimiert werden konnte. Ein Zinnspiegel zeigte die Anwesenheit von elementarem Zinn im Kondensat an, dessen Nachweis jedoch schwer gelingt, da die wasserabstoßende Umhüllung einen Angriff von Säure verhindert. Da Komproportionierung, Kondensation und thermische Zersetzung unter Abgabe von Ph_4Sn nebeneinander zu verlaufen scheinen, war eine quantitative Verfolgung der Vorgänge nicht möglich.

III. Darstellung von Zinn(II)-amiden

Nachdem es gelungen war, eine größere Anzahl von Sn(IV)-amiden darzustellen, wurde im folgenden untersucht, ob die Reaktion auf ähnliche Weise auch zur Synthese von Sn(II)-amiden Verwendung finden kann. Wasserfreies $SnCl_2$ wurde zu diesem Zweck teils mit äquivalenten Mengen, teils mit doppeltem Überschuß an $LiNÄt_2$ oder $NaNÄt_2$ in Äther, Diäthylamin oder Petroläther umgesetzt.
Die Reaktion sollte nach folgender Gleichung verlaufen:

$$SnX_2 + 2\ LiNR_2 \longrightarrow Sn(NR_2)_2 + 2\ LiX.$$

Die Versuche wurden unter möglichst weitgehendem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt, die hierbei ausfallenden Niederschläge und die klare Lösung getrennt untersucht. Obwohl Hinweise auf eine Bildung von Sn(II)-amiden vorhanden waren, gelang es nicht, die Verbindungen zu isolieren, da Komplikationen auftraten, welche im folgenden des Näheren beschrieben werden.

1. Umsetzung von $SnCl_2$ mit $LiNÄt_2$ im Molverhältnis 1 : 2

Zur Gewinnung von $Sn(NÄt_2)_2$ nach der Gleichung:

$$SnCl_2 + 2\ LiNÄt_2 \longrightarrow Sn(NÄt_2)_2 + 2\ LiCl$$

wurden 0.2 Mol petrolätherischer $LiNÄt_2$-Lösung mit 0.1 Mol $SnCl_2$ umgesetzt. Es trat heftige Reaktion ein. Nach 12stündigem Rühren wurde der Niederschlag abzentrifugiert und die Lösung destilliert. Im Anschluß an den Petroläther und überschüssigem Diäthylamin ging bei 60-220°C/1 Torr ein gelbliches Destillat

über, welches als Dihydro-naphthalin, aus der Darstellung des $LiNÄt_2$ stammend, identifiziert wurde und spurenweise Zinn enthielt. Fast die gesamte Menge an Sn befand sich im Rückstand.

2. Umsetzung von $SnCl_2$ mit $LiNÄt_2$ im Molverhältnis 1 : 4

Auch bei einer Umsetzung von $SnCl_2$ mit $LiNÄt_2$ im Molverhältnis 1 : 4 wurden die gleichen Ergebnisse erhalten.

3. Rasche Umsetzung von $SnCl_2$ mit $LiNÄt_2$

Bei den vorangegangenen Versuchen wurden graugefärbte Sedimente beobachtet, die eine Zersetzung infolge der langen Reaktionszeit (12 Stunden) vermuten ließen. Die Untersuchungen erfolgten daher in diesem Versuch nach kurzer Reaktionsdauer. Als Reaktionsmedium wurde Äther verwendet. Die braune $LiNÄt_2$-Lösung färbte sich bei Zugabe von $SnCl_2$ unter heftigem Sieden orange. Die Reaktion dauerte nur wenige Minuten, eine Nachreaktion wurde nicht beobachtet. Beim Sieden erfolgte eine langsame Sn-Abscheidung (Graufärbung). Nach 15 Min. wurde zentrifugiert und der Äther aus der rotbraunen Lösung im Vakuum bei Z. T. abgezogen.

1. Ein Teil des so erhaltenen lösungsmittelfreien Gemisches wurde am HV destilliert (Ölbad). Ab 60°C/1 Torr ging wieder Dihydro-naphthalin über, welches bei steigender Temperatur zunehmend gelblich verfärbt war. Bei 180°C/1 Torr trat spontane Zersetzung des Kolbeninhaltes ein. Es bildeten sich gelbe Dämpfe und ein schwarzer, kohleartiger Rückstand, welcher die Elemente Sn, Li, Cl und C enthielt.

2. Ein zweiter Teil des Gemisches wurde in Petroläther aufgenommen und von einem weißen Niederschlag abzentrifugiert, welcher sich als LiCl erwies, ein Hinweis auf die Bildung von Sn(II)-amid. Aus der klaren Lösung wurde darauf der Petroläther abgezogen und der Rückstand am HV zu destillieren versucht. Wieder wurde erst Dihydronaphthalin erhalten. Bei 210°C/1 Torr trat Zersetzung wie oben beschrieben ein.
Bei wiederholter Durchführung ähnlicher Versuche wurden gleiche Ergebnisse erhalten.

Da die gelbe Farbe des Dihydro-naphthalins durch die Anwesenheit geringer Mengen Zinnamid verursacht sein konnte (Zinnamide sind in unreinem Zustand gelblich gefärbt), wurden noch einmal die destillierbaren Anteile aus allen Versuchen vereinigt und stufenweise destilliert, jedoch ohne Erfolg.

Zusammenfassend sei bemerkt, daß Sn(II)-amide durch Destillation aus den äther- und petrolätherlöslichen Anteilen des Umsetzungsproduktes nicht erhalten werden konnten. Die abzentrifugierten Niederschläge enthielten die Hauptmenge des eingesetzten Zinns. Die Sn-amide konnten sich daher noch im Sediment befinden, welchem in folgenden Versuchen daher besondere Aufmerksamkeit geschenkt wurde.

4. Untersuchung des Niederschlages bei der Reaktion von $SnCl_2$ mit Alkalidialkylamiden

a. Untersuchung des Niederschlags bei der Reaktion von $SnCl_2$ mit $LiNÄt_2$

Der nach kurzer Reaktionsdauer durch Zentrifugieren erhaltene Niederschlag war hellorange bis ockerfarben, färbte sich im Verlauf einiger Stunden braun und war nicht homogen zusammengesetzt. Er enthielt neben Sn noch Li, Cl und $Ät_2N$-Gruppen, so daß die Vermutung nahe lag, die gesuchte Verbindung befinde sich als Komplex mit LiCl im Rückstand, wobei die Abscheidung von Sn-Metall durch Disproportionierung der 2wertigen Stufe des Zinns unter langsamer Zersetzung des Komplexes gedeutet werden kann. Einen Hinweis auf die Komplexbildung gab auch die Anwesenheit großer Mengen gebundenen Diäthylamins im Niederschlag.

b. Untersuchung des Niederschlags bei der Reaktion von $SnCl_2^-$ mit $NaNÄt_2$

Die Reaktionspartner wurden im Verhältnis 1 : 2 eingesetzt, Reaktionsmedium war Diäthylamin. Nach der Umsetzung konnte in der Diäthylaminlösung kein Sn nachgewiesen werden. Es wurde versucht, das Sn-amid mit verschiedenen Lösungsmitteln aus dem Rückstand zu lösen. Verwendet wurden Dioxan, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Aceton. In keinem der Lösungsmittel konnte jedoch Sn nachgewiesen werden.

c. Versuch zur Destillation des Niederschlages

Die Niederschläge verschiedener Ansätze wurden vereinigt und der trockenen Destillation unterworfen. Hierbei erfolgte Abspaltung von Diäthylamin, es wurde jedoch kein destillables zinnhaltiges Produkt erhalten.

5. Zusammenfassung und theoretische Deutung der Versuchsergebnisse

$Sn(NÄt_2)_2$ ist aus Äther-, Petroläther- und Diäthylaminlösungen nicht isolierbar. Es befindet sich wahrscheinlich als fester, unlöslicher Komplex mit LiCl im Rückstand, Eine Umsetzung von $SnCl_2$ mit $LiNÄt_2$ bzw. $NaNÄt_2$ hat stattgefunden, da sich die Alkaliamid-Suspension beim Eintragen von $SnCl_2$ unter Aufhellen der Lösung stark erwärmte und ein weißer, voluminöser Niederschlag ausfiel, der sich jedoch bald unter Abscheidung von Zinn verfärbte. Da Sn(II)-Verbindungen die Koordinationszahlen drei und vier bevorzugen, könnte eine Komplexbildung wie folgt formuliert werden:

$$SnCl_2 + 2\ LiNÄt_2 \longrightarrow Sn(NÄt_2)_2 + 2\ LiCl \longrightarrow Li_2[Sn(NÄt_2)_2Cl_2]$$

$$\text{bzw.}\quad Sn(NÄt_2)_2 + LiCl \longrightarrow Li[Sn(NÄt_2)_2Cl]$$

und die langsame Abscheidung von Sn durch eine Zersetzung der Komplexe unter Disproportionierung von Sn^{+2} gedeutet werden:

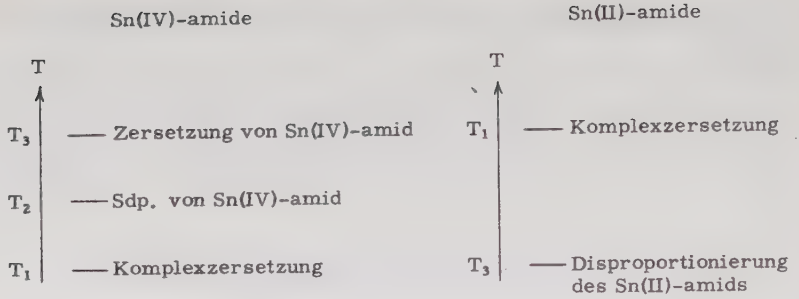
$$2\ Sn(NÄt_2)_2 \longrightarrow Sn + Sn(NÄt_2)_4.$$

Das äußerst hydrolyseempfindliche $Sn(NÄt_2)_4$ ist nur schwer nachweisbar (Zurückhalten durch die Niederschläge) und kondensiert evtl. weiter. Auch die Sn(IV)-amide liegen womöglich vor der Destillation als weniger stabile Komplexe mit LiCl (s. S. 23) vor; diese Komplexe würden dann jedoch bei der Destillation thermisch gespalten:

$$Li_2[Sn(NR_2)_4Cl_2] \xrightarrow{T} Sn(NR_2)_4 + 2\ LiCl,$$

so daß bei erhöhter Temperatur reines Sn(IV)-amid abdestilliert werden kann, falls die Temperatur nicht so hoch gesteigert wird, daß Zersetzung des Sn(IV)-amids eintritt.

Wie ersichtlich erfolgt schon bei Z. T. langsame Zersetzung des Sn(II)-amid-Komplexes unter Abscheidung von Sn, welche bei erhöhter Temperatur rasch zunimmt, so daß noch vor Erreichen der Zersetzungstemperatur des Komplexes eine evtl. Disproportionierung stattfindet. Folgende Diagramme mögen diese Verhältnisse verständlich machen:



Eine Destillation von Sn(II)-amiden wäre hiernach nicht möglich, ebensowenig, wie eine Isolierung aus den Rückständen wegen der Unlöslichkeit in inerten Lösungsmitteln zum Erfolg führt.

Die beschriebenen Versuche weisen jedoch auf die Bildung von Sn(II)-amiden hin.

C. Beschreibung der Versuche

I. Allgemeine Hinweise zur Ausführung der Versuche

1. Ausgangssubstanzen

a. Reagenzien

Zinn-tetrachlorid [25]:

Zinn-tetrachlorid wurde durch Einleiten von Chlor in ein Gefäß mit Zinngranalien gewonnen:

$$Sn + 2\ Cl_2 \longrightarrow SnCl_4$$

und vor der Verwendung frisch destilliert. Sdp. 113.5-114°C.

Zinn-tetrabromid [26]:

Die Darstellung von Zinn-tetrabromid erfolgte durch Einwirkung von flüssigem Brom auf Zinngranalien:

$$Sn + 2\ Br_2 \longrightarrow SnBr_4.$$

Nach der Beseitigung von überschüssigem Brom durch Erhitzen wurde $SnBr_4$ abdestilliert. Smp. 33°C; Sdp. 201°C.

Zinn-tetramethyl [27]:

Zur Gewinnung von Zinn-tetramethyl wurde Methylmagnesium-chlorid bzw. -bromid mit Zinn-tetrachlorid umgesetzt:

$$SnCl_4 + 4\ MeMgX \longrightarrow SnMe_4 + 4\ MgClX.$$

Zur Reinigung wurde über eine gut wirkende Kolonne destilliert. Sdp. 77°C.
Die Darstellung des Methylmagnesium-grignards erfolgte durch Einleiten von $CaCl_2$-getrocknetem technischem CH_3Cl-Gas in einen Kolben mit Magnesium und Äther unter Feuchtigkeitsausschluß:

$$CH_3X + Mg \longrightarrow CH_3MgX.$$

Mit besserem Erfolg wurde an Stelle von MeCl über $CaBr_2$ getrocknetes MeBr verwendet, dargestellt aus Kaliumbromid und Dimethylsulfat:

$$2\ KBr + Me_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2\ HBr.$$

Zinn-tetraäthyl [16,28,30,37]:

Durch Umsatz von Äthyl-magnesiumbromid mit Zinntetrachlorid wurde Zinntetraäthyl erhalten:

$$SnCl_4 + 4\ \text{ÄtMgBr} \longrightarrow SnÄt_4 + 2\ MgCl_2 + 2\ MgBr_2.$$

Sdp. 181°C [29] bzw. 65°C/12 Torr. Die Verwendung von besser zu trocknendem und weniger flüchtigem Äthylbromid an Stelle der Methylhalogenide führt bei diesem Präparat zu wesentlich besseren Ausbeuten.

Zinn-tetraphenyl [30]:

Reines Brombenzol (Sdp. 154-156°C) wurde mit Magnesium in abs. Äther umgesetzt:

$$PhBr + Mg \longrightarrow PhMgBr$$

und anschließend Zinn-tetrachlorid der Lösung zugetropft:

$$4\ PhMgBr + SnCl_4 \longrightarrow SnPh_4 + 2\ MgCl_2 + 2\ MgBr_2.$$

Die Reinigung erfolgte durch Umkristallisation aus Benzol. Smp. 225°C.

Trimethyl-zinnchlorid [31]:

Trimethyl-zinnchlorid wurde durch Komproportionierung von Zinn-tetramethyl, Dimethyl-zinndichlorid und Zinn-tetrachlorid dargestellt:

$$SnCl_4 + Me_2SnCl_2 + 4\ SnMe_4 \longrightarrow 6\ Me_3SnCl.$$

In gleicher Weise gelang die Komproportionierung von Zinn-tetramethyl und Zinn-tetrachlorid:

$$SnCl_4 + 3\ SnMe_4 \longrightarrow 4\ Me_3SnCl.$$

Unter starker Kühlung wurden 17.9 g $SnMe_4$ und 26.1 g $SnCl_4$ in einem 100-ml-Kölbchen mit Rückflußkühler, versehen mit einem $CaCl_2$-Röhrchen, vorsichtig zusammengegeben, langsam auf 160°C erhitzt und drei Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die anschließende Destillation ergab in 87proz. Ausbeute Me_3SnCl. Die Reinigung erfolgte durch Destillation bzw. Umkristallisation aus Pentan. Sdp. 154-156°C; Smp. 35°C.

Triäthyl-zinnchlorid [32]:

Durch Erhitzen eines Gemisches von Zinn-tetrachlorid und Zinn-tetraäthyl wurde Triäthyl-zinnchlorid erhalten:

$$SnCl_4 + 3\ SnÄt_4 \longrightarrow 4\ Ät_3SnCl.$$

Die Reinigung erfolgte durch Destillation. Sdp. 210°C bzw. 90°C/12 Torr.

Dimethyl-zinndichlorid:

Analog der beschriebenen Darstellung anderer Alkyl-zinnhalogenide durch Komproportionierung, wurden 13 g $SnCl_4$ und 8.9 g $SnMe_4$ unter Kühlung in einen Kolben gebracht und am Rückflußkühler (mit $CaCl_2$-Röhrchen) langsam erwärmt, eine Viertelstunde auf etwa 150°C gehalten und nach der Homogenisation für drei Stunden auf 195-200°C erhitzt:

$$SnCl_4 + SnMe_4 \longrightarrow 2\ Me_2SnCl_2.$$

Die bereits auf verschiedene andere Arten dargestellte Substanz wurde bei Normaldruck zur Reinigung destilliert. Sdp. 188-190°C.

Diäthyl-zinndichlorid [32]:

Diäthyl-zinndichlorid wurde durch Komproportionierung von Zinn-tetraäthyl und Zinn-tetrachlorid erhalten:

$$SnCl_4 + SnÄt_4 \longrightarrow 2\ Ät_2SnCl_2.$$

Zur Reinigung wurde aus Pentan umkristallisiert. Smp. 84°C.

Diphenyl-zinndichlorid [33]:

Durch Erhitzen von Zinn-tetraphenyl mit molekularen Mengen Zinn-tetrachlorid wurde Diphenyl-zinndichlorid gewonnen:

$$SnCl_4 + SnPh_4 \longrightarrow 2\ Ph_2SnCl_2.$$

Die Reinigung erfolgte durch Umkristallisation aus geringen Mengen Petroläther. Smp. 42°C.

Methyl-zinntrichlorid [34]:

Methyl-zinntrichlorid wurde durch Überleiten von trockenem Chlorwasserstoff über erwärmte Methyl-stannonsäure erhalten:

$$MeSnOOH + 3\ HCl \longrightarrow MeSnCl_3 + 2\ H_2O.$$

Das Salz der zur Umsetzung verwendeten Methyl-stannonsäure [35] wurde durch Einwirkung von Methyljodid auf eine alkoholische Lösung von Kaliumstannit gewonnen:

$$Na_2SnO_2 + MeJ \longrightarrow MeSnOONa + NaJ$$

und die Säure durch Kohlendioxyd in Freiheit gesetzt:

$$2\ MeSnOONa + CO_2 + H_2O \longrightarrow 2\ MeSnOOH + Na_2CO_3.$$

Die Reinigung von $MeSnCl_3$ erfolgte durch Umkristallisieren aus Pentan. Smp. 46°C.

Methyl-zinntribromid [34]:

Analog der Darstellung von $MeSnCl_3$ wurde Methyl-zinntribromid aus Methylstannonsäure und konz. Bromwasserstoffsäure gewonnen:

$$MeSnOOH + 3\ HBr \longrightarrow MeSnBr_3 + 2\ H_2O.$$

Zur Reinigung wurde destilliert. Sdp. 210°C.

Phenyl-zinntribromid [33]:

Phenyl-zinntrichlorid wurde in wäßriger Lösung mit überschüssigem Bromwasserstoff versetzt:

$$PhSnCl_3 + 3\ HBr \longrightarrow PhSnBr_3 + 3\ HCl$$

und ausgefälltes, flüssiges Phenyl-zinntribromid in ätherischer Lösung mit $CaBr_2$ getrocknet und zweimal destilliert. Sdp. 182-183°C/29 Torr. Das zur Umsetzung verwendete Phenyl-zinntrichlorid [33,36] konnte durch Komproportionierung von Zinn-tetramethyl und -tetrachlorid gewonnen werden:

$$3\ SnCl_4 + SnPh_4 \longrightarrow 4\ PhSnCl_3.$$

Anschließend erfolgte fraktionierte Destillation über eine Kolonne. Sdp. 131°C/12 Torr.

Lithium-dimethylamid:

Die Darstellung erfolgte nach einer modifizierten Methode von G. WITTIG [24]. Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß wurde in eine ätherische Lithiumphenyl-Lösung getrocknetes Dimethylamin eingeleitet:

$$LiPh + HNMe_2 \longrightarrow LiNMe_2 + PhH$$

Die Ableitung erfolgte über einen Rückflußkühler, dessen Ausgang mit einem Hg-überdruckventil verschlossen war. Zur Trocknung des gasförmigen, technischen Dimethylamins wurde ein 2 m langes, mit Ätzkali gefülltes Glasrohr verwendet, der Zustrom so geregelt, daß das Gas vor dem Einleiten noch genügend getrocknet wurde und die Lösung in 6 bis 8 Stunden gesättigt war [mit HCl $(NH_2Me_2)Cl$-Nebel]. Nach dem Einleiten wurde noch eine Stunde am Rückfluß gekocht, zur Entfernung von überschüssigem $NHMe_2$ der gesamte Äther abdestilliert und der Rückstand mit frischem Äther aufgenommen. Zur ungefähren Gehaltsbestimmung wurde 1 ml der Lösung hydrolysiert:

$$LiNMe_2 + H_2O \longrightarrow LiOH + NHMe_2,$$

Dimethylamin durch Kochen entfernt und Lithiumhydroxyd gegen Methylrot mit 0.1n HCl titriert. Die Ausbeute betrug, bezogen auf eingesetztes Brombenzol (siehe unter der Darstellung von Lithiumphenyl), etwa 69% d. Th.

Lithiumphenyl [21]:

Das zur Darstellung von Li-Dimethylamid benötigte Li-Phenyl wurde durch Umsetzung von Li-Metall mit Brombenzol in ätherischer Lösung erhalten:

$$PhBr + 2\,Li \longrightarrow LiPh + LiBr.$$

Die Reaktion erfolgte unter Stickstoff, nach beendeter Reaktion wurde nicht umgesetztes Lithium abgesiebt (Drahtsieb).

Lithium-diäthylamid

1. Über LiPh dargestellt [38]:

Li-Diäthylamid wurde analog der Darstellung von Li-Dimethylamid durch Zutropfen von trockenem, reinem Diäthylamin (siehe unten) zu einer ätherischen Li-Phenyllösung unter Stickstoffatmosphäre erhalten:

$$LiPh + HN\ddot{A}t_2 \longrightarrow Li\ddot{N}At_2 + PhH.$$

Die weitere Verarbeitung erfolgte wie unter "Li-Dimethylamid" beschrieben. Die bei der Umsetzung zu Sn-amiden erhaltenen Produkte waren schwer zu reinigen, daher wurde zu ihrer Synthese auch anderweitig dargestelltes $LiNÄt_2$ verwendet.

2. Über Li-Butyl dargestellt:

Die Umsetzung erfolgte analog der beschriebenen Darstellung von Li-Dimethyl- und Li-Diäthylamid durch Reaktion von Li-n-Butyl mit Diäthylamin:

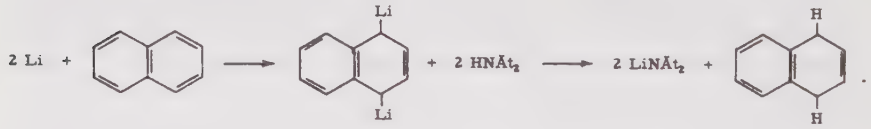
$$LiBu + HNÄt_2 \longrightarrow LiNÄt_2 + BuH.$$

Das Lithiumbutyl wurde durch Reaktion von n-Butylchlorid mit Li-Metall in ätherischer Lösung gewonnen [22]:

$$BuCl + 2\ Li \longrightarrow LiBu + LiCl.$$

3. Über Li-Addition an Naphthalin dargestellt [19]:

Reines Diäthylamin und Naphthalin wurden in ätherischer Lösung mit Li-Metall in fein zerschnittener Form unter Stickstoff umgesetzt:



Nach Beendigung der Reaktion wurde überschüssiges Lithium abgesiebt und zur Reindarstellung des Li-amids das Lösungsmittel zusammen mit Dihydronaphthalin und flüchtigen Nebenprodukten bis zu einer Ölbadtemperatur von 130° am HV abgezogen. Noch in der Apparatur befindliche flüssige Anteile wurden mit einer Fächelflamme übergetrieben und das staubtrockene Lithiumdiäthylamid, in frischem Äther bzw. Petroläther suspendiert, zur Reaktion verwendet.

Natriumdiäthylamid [18]:

Die Darstellung von $NaNÄt_2$ erfolgte nach einer noch unveröffentlichen Vorschrift von E. WIBERG und D. SCHMID.

b. Reaktionsmedien

Diäthyläther:

Der als Reaktionsmedium verwendete Äther wurde über $CaCl_2$ und anschließend über Na getrocknet.

Pentan und hochsiedender Petroläther:

Pentan und hochsiedender Petroläther wurden über Na aufbewahrt.

Diäthylamin:

Käuflich, reines Diäthylamin wurde über KOH vorgetrocknet, anschließend destilliert und über fein verteiltem Na (durch Schütteln von Na in heißem Xylol) aufbewahrt.

Stickstoff

Zur Vermeidung von Hydrolyse erfolgten die Umsetzungen in einer Stickstoffatmosphäre. Der aus einer technischen Bombe entnommene Stickstoff wurde zur Trocknung durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle geleitet.

2. Analysenmethoden

a. Bestimmung von Zinn

Zur quantitativen Zinnanalyse wurden die Zinnamide vollständig oxydiert und der Gehalt an Zinndioxyd bestimmt.

Hierzu wurden etwa 300 mg der Substanz in ein evakuiertes Gefäß eindestilliert und am Boden festgefroren. Nach der Wägung erfolgte die Hydrolyse durch Einsaugen von wenig konz. H_2SO_4. Beim langsamen Auftauen trat heftige Reaktion im geschlossenen, evakuierten Gefäß ein. Der Inhalt wurde anschließend in einen gewogenen Porzellantiegel (30 ml) gebracht und das Hydrolysegefäß bis zur völligen Reinheit mit wenig warmer konz. H_2SO_4 nachgespült. Unter Zugabe einiger Tropfen konz. HNO_3 wurde der Tiegelinhalt vorsichtig verascht, anschließend bis zur Gewichtskonstanz am Gebläse geglüht und SnO_2 ausgewogen.

b. Bestimmung von Dialkylamin

Zur quantitativen Dialkylamin-Analyse wurden die Zinnamide hydrolysiert und der Gehalt an Dialkylamin nach der Destillation durch Titration bestimmt.

Etwa 300 mg der Substanz wurden unter Vakuum in ein verschließbares Gefäß eindestilliert, eingefroren und gewogen. Die Hydrolyse erfolgte nach dem Einsaugen von einigen ml verd. H_2SO_4 im wieder verschlossenen Gefäß beim langsamen Auftauen. Das Hydrolysat wurde in ein Kölbchen gebracht, das Hydrolysegefäß mehrmals mit H_2O nachgewaschen. Durch Zugabe von festem Ätzkali wurde das Dialkylamin des Kölbcheninhalts in Freiheit gesetzt und in vorgelegte 0.1n HCl bzw. H_2SO_4 eindestilliert. Die Gehaltsbestimmung erfolgte durch Rücktitration mit 0.1n NaOH gegen Methylorange.

Da die bei der Hydrolyse entstehenden Alkyl-zinnsäuren schwach basisch und wasserdampf-flüchtig sind, war der Endpunkt der Amindestillation genau zu beachten, und es war daher eine geringe Ungenauigkeit der Bestimmung des Dialkylamin-Gehaltes der Alkylzinnamide nicht zu vermeiden.

3. Apparaturhinweise

a. Zur Darstellung der Zinnamide

Alle zur Darstellung der Zinnamide benutzten Apparaturteile wurden vor ihrer Verwendung mit Aceton gewaschen, durch Erhitzen von Feuchtigkeitsspuren befreit, noch heiß zusammengesetzt, an beiden Enden mit Kühlfallen (fl. N_2) verbunden und unter Durchleiten von trockenem Stickstoff noch einmal ausgefächelt.

Zur Darstellung der Zinnamide fand ein Dreihalskolben mit Rührmagneten, Rückflußkühler und Einleitrohr für Stickstoff Verwendung. Die Zugabe der ätherischen Lösungen oder Suspensionen der Phenyl- bzw. (Alkyl-)Zinnhalogenide zur Li-dialkylamid-Lösungen erfolgte mit Hilfe eines Zugabetrichters (Abb. 1). Das Küken des Tropftrichter-ähnlichen Gerätes ist nicht durchbohrt. Die beiderseits angebrachten Vertiefungen nehmen eine kleine Menge an Flüssigkeit, Suspension oder Kristallen auf, welche durch Drehen des Hahnes auch unter Vakuum diskontinuierlich in den Kolben gebracht werden können. Ein Lüften des Trichterstopfens zum Druckausgleich und Zutritt von Feuchtigkeit wird so vermieden.

Nach beendeter Reaktion wurde ausgefallenes Li-Halogenid abzentrifugiert. Die Zentrifugengläser wurden vor der Benutzung mit trockenem Stickstoff ausgespült. Aus der klaren Lösung wurde darauf das Lösungsmittel vorsichtig abgezogen und zur Destillation des Zinnamids am HV die in Abb. 2 wiedergegebene Apparatur benutzt.

Abbildung 1

Maßstab etwa 1 : 2

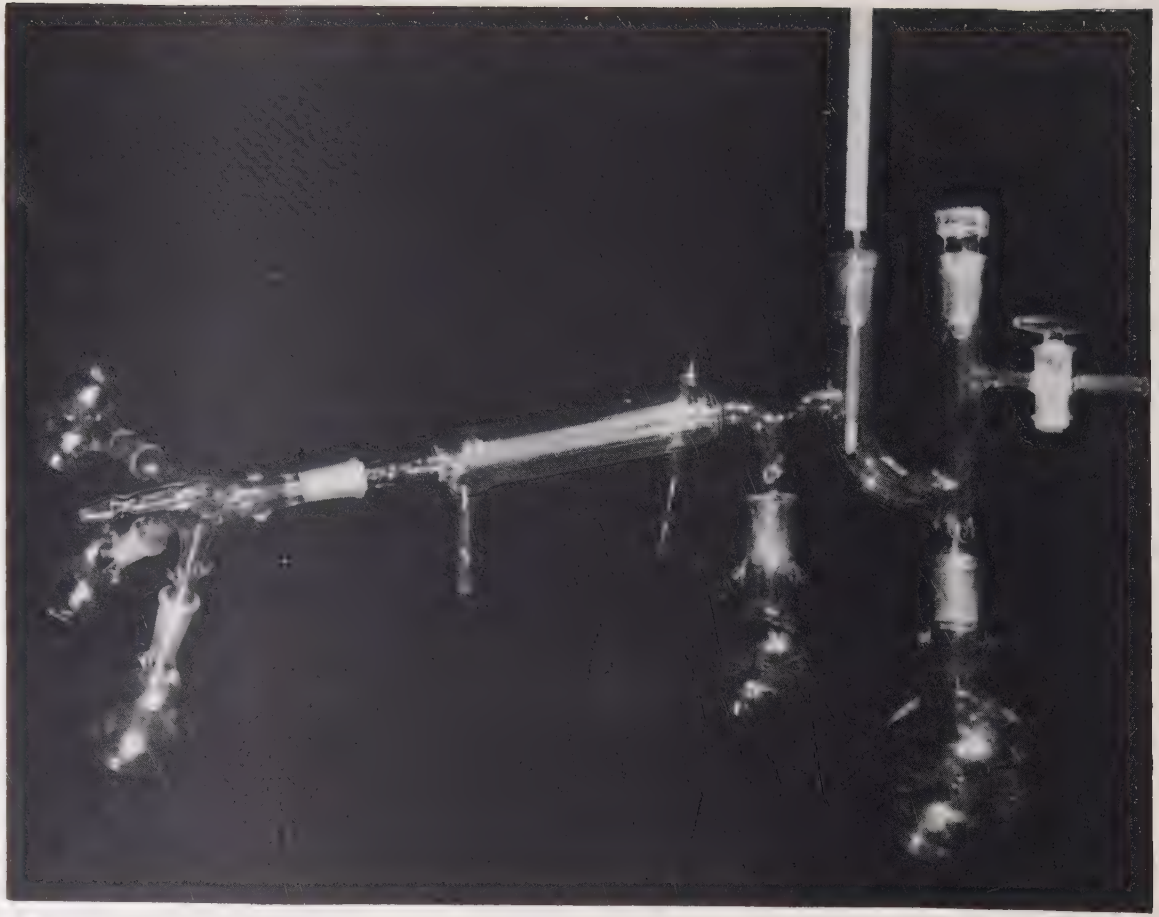


Abbildung 2 Maßstab etwa 1 : 3

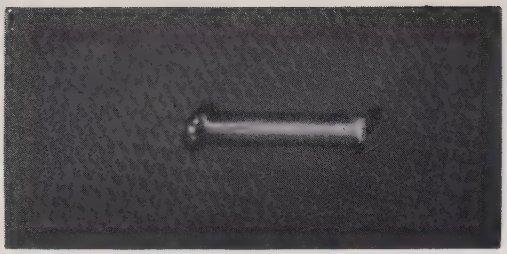


Abbildung 3
Maßstab etwa 1 : 1.5

Abbildung 4
Maßstab etwa 1 : 4

Da die Zinnamide beim Destillieren häufig schäumten (Abspaltung von NHR_2) und infolge von Siedeverzug unrein destillierten, wurde vor dem Kühler noch ein Kölbchen angebracht, in welchem die verspritzten Substanzmengen aufgefangen und erneut destilliert werden konnten. Die Zinnamide sind trotz ihres meist hohen Siedepunktes flüchtig. Die Destillationsvorlagen wurden daher mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

b. Zur Reinigung der Zinnamide

Große Schwierigkeiten bereitete die Reindarstellung der so gewonnenen Zinnamide. Die tiefer siedenden Substanzen konnten in einer konventionellen HV-Apparatur nach Stock mit einem vielgliedrigen Fraktionierteil durch oftmalige fraktionierte Destillation gereinigt werden. An Stelle der Spitzkegelventile wurden mit gutem Erfolg Kugelschliffventile (Abb. 3) verwendet. Durch ihre kleine Auflagefläche besitzen sie den Vorteil, nicht zu klemmen.

Höher siedende Verbindungen wurden durch wiederholte Destillationen in einer Apparatur (Abb. 4) gereinigt, welche über einen Schliff mit der HV-Apparatur verbunden war. Die im Gefäß 1 mit Hilfe eines Paraffinbades verdampfte Substanz kondensierte am oberen Ende der Apparatur und floß gereinigt in das Gefäß 2. Der Kühlbecher wurde mit Trichloräthylen gefüllt und durch Zugabe von festem CO_2 auf etwa -20^0C gehalten, um abgespaltenes Dialkylamin in die HV-Apparatur entweichen zu lassen. Eine unterhalb des Kühlbechers angebrachte Schale fing überlaufendes Trichloräthylen und das Kondenswasser des Kühlbechers auf, um ein Zerspringen der heißen Destillationsapparatur zu verhindern. Bei zusätzlichem vorsichtigem Erhitzen mit einer Fächelflamme konnten auch sehr hochsiedende Substanzen destilliert werden. Durch Auswechseln des Gefäßes 2 wurden Vor- und Nachlauf von der Hauptfraktion abgetrennt.

II. Versuchsbeschreibung zur Darstellung von Alkylzinn(IV)-amiden

1. Zinn-monoamide der Formel R_3SnNR_2'

a. Trimethylzinn-dimethylamid

α. Darstellung von Trimethylzinn-dimethylamid

Alle Geräte zur Darstellung wurden vor ihrer Verwendung vom anhaftenden Feuchtigkeitsfilm sorgfältig befreit. Durch einen 500-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rührmagneten und Rückflußkühler, welcher mit einem Hg-Überdruckventil verschlossen war, wurde ein langsamer, trockener Stickstoffstrom geleitet und zu 27 g (0.136 Mol) Me_3SnCl, gelöst in 50 ml abs. Äther, im Verlaufe einer halben Stunde unter Rühren 0.15 Mol einer ätherischen, über Brombenzol dargestellten $LiNMe_2$-Lösung langsam zugetropft, so daß infolge der sofort eintretenden Reaktion ein mäßiger Rücklauf des durch die Reaktionswärme verdampften Äthers stattfand. Hierbei trat langsame Entfärbung der dunklen Li-Dimethylamid-Lösung ein, und LiCl fiel aus. Nach der Zugabe wurde noch eine halbe Stunde am Rückfluß gekocht, die Lösung hellte sich weiter auf. Anschließend wurde die gesamte Flüssigkeitsmenge unter vorsichtigem Erwärmen im Vakuum abgezogen und in einer kleinen Apparatur unter starker Kühlung der Vorlage das Lösungsmittel vom anschließend übergehenden Zinnamid (in 70proz. Ausbeute bei 128°/710 Torr) abgetrennt. Die Reinigung erfolgte in einer geschlossenen HV-Apparatur.

Analyse:

1. Bestimmung von $NHMe_2$
   Einwaage: 228.6 mg
   Verbrauch an 0.1n H_2SO_4: 10.70 ml = 0.468 mMol $NHMe_2$/100 mg Substanz
   = 20.63% (21.69% d. Th.)

2. Bestimmung von Sn
   Einwaage: 276.8 mg
   Auswaage SnO_2: 195.9 mg = 0.470 mMol Sn 100 mg Substanz
   = 55.74% (57.10% d. Th.)

Molverhältnis Sn : N = 1 : 0.998.

β. Bestimmung der Dampfdruckkurve

β_1. Dampfdruckgleichung

Nach der Reindarstellung der Substanz wurde der Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Hierzu wurde $Me_3Sn\text{-}NMe_2$ in ein Tensiometergefäß gebracht und die Differenz der Hg-Säule mit Hilfe eines Eudiometers abgelesen. Zur Temperaturkonstanz war die gesamte Tensiometerapparatur von Paraffinöl umgeben. Die Druckdifferenz wurde innerhalb eines möglichst großen Temperaturintervalls gemessen (Abb. 5). Zur Reinheitsprüfung wurde anschließend an die Messungen ein Teil der Substanz aus dem Tensiometergefäß abdestilliert und mit der verbliebenen geringen Menge zwei Kontrollmessungen durchgeführt (siehe Kontr. in Abb. 5). Die Berechnung der Dampfdruckkurve nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erfolgte nach den Formeln:

$$\log p = B - A/T$$

$$B = \frac{\sum xy \cdot \sum x - \sum y \cdot \sum x^2}{(\sum x)^2 - n\sum x^2}; \quad A = \frac{\sum x \cdot \sum y - n\sum xy}{(\sum x)^2 - n\sum x^2}$$

wenn $y = \log p$ und $x = 1/T$ gesetzt wird.

Aus den Meßergebnissen wurde berechnet:

$$B = 8.37278 \quad \text{und} \quad A = 2175.64$$

Die Dampfdruckgleichung lautet:

$$\log p(mm) = 8.37278 - 2175.64/T$$

β_2. Verdampfungswärme:

$$\text{Verdampfungswärme} = A \cdot 4.574 = 9951.38 \text{ cal/Mol}$$

β_3. Siedepunkt:

Der Siedepunkt bei 760 Torr (Ts) wurde aus der Formel berechnet;

$$\log 760 = B - A/Ts; \quad \log 760 = 8.37278 - 2175.64/Ts$$

$Ts = 396.15^{\circ}K$

Sdp. $= 123.0^{\circ}C$ (gefunden bei der Destillation: $128^{\circ}C/710$ Torr).

β_4. Trouton-Konstante

Trouton-Konstante = Verdampfungswärme : Ts
= 9951.38 : 396.15 = 25.12 (cal/Mol·°C).

γ. Bestimmung des Molekulargewichts in der Gasphase

Eine abgewogene Menge $Me_3Sn\text{-}NMe_2$ wurde in das Tensiometer eindestilliert, die Substanz völlig verdampft und der Druck so gewählt, daß das Gas ein vorher bestimmtes Volumen einnahm.

Volumen des Tensiometers:	$v_{Tens.}$	= 120.3 ml
Eindestillierte Substanzmenge:	m	= 72.2 mg
Temperatur während der Druckmessung:	T	= 344.4°K
Der Druck ergab den Wert:	p	= 63.4 Torr

Die Berechnung des Molekulargewichts erfolgte nach der Formel:

$$MG = \frac{m \cdot v_o \cdot p_o \cdot T}{p \cdot v_{Tens.} \cdot T_o}$$

v_o = 22 400 ml; p_o = 760 Torr; T_o = 273.2°K; m (g)

und ergab den Wert: MG = 203.2 (berechnet aus dem Formelgewicht: 207.9).

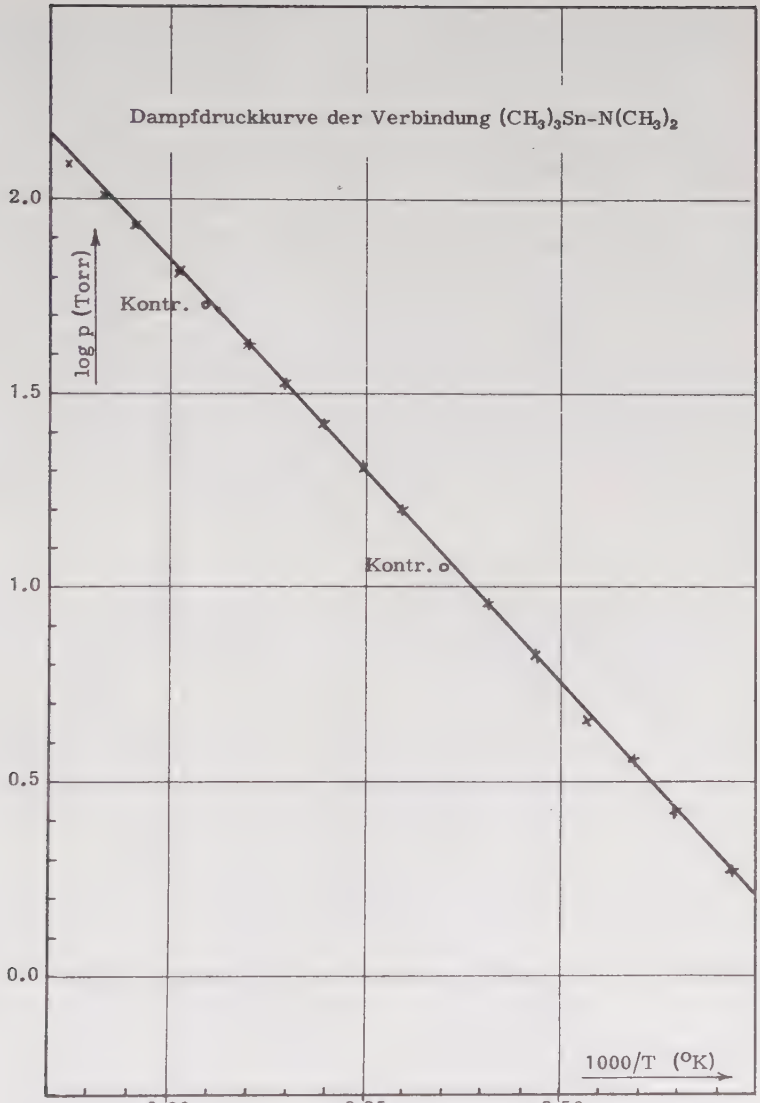
δ. Bestimmung des Schmelzpunkts

Der Schmelzpunkt wurde an der HV-Apparatur mit einem Schmelzpunktsapparat nach Stock bestimmt: Smp. = -79°C.

ε. Bestimmung der Dichte

Das Volumen eines Pyknometers wurde durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt, in das bekannte Volumen an der HV-Apparatur $Me_3Sn\text{-}NMe_2$ einkondensiert und die Menge ausgewogen:

Volumen des Pyknometers: v = 0.4423 cm^3
Gewicht $Me_3Sn\text{-}NMe_2$: m = 567.2 mg
Dichte = 1.282 gcm^{-3}


Dampfdruckkurve der Verbindung $(CH_3)_3Sn\text{-}N(CH_3)_2$
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
log p (Torr)
Kontr. o
Kontr. o
1000/T (°K)
3.00
3.25
3.50
Abbildung 5

b. Trimethylzinn-diäthylamid

In einer Stickstoff-Atmosphäre wurden unter Rühren (Magnetrührer) in einem Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler (Hg-Ventil) zu 75 ml (= 0.1 Mol) ätherischer LiPh-Lösung 13 ml $NHÄt_2$ zugetropft. Die Lösung erwärmte sich gelinde, und die Umsetzung erfolgte augenblicklich unter Beibehaltung der dunklen Farbe. Anschließend wurde der Tropftrichter durch den Zugabetrichter (s. Abb. 1) ersetzt und 18 g Me_3SnCl (0.09 Mol) gelöst in 50 ml abs. Äther derart zugegeben, daß die Lösung ständig siedete. Danach wurde eine Stunde am Rückfluß gekocht und der Äther bei Normaldruck abdestilliert. Im Ölpumpenvakuum ging anschließend bei 150° Ölbadtemperatur die Verbindung zwischen 32-40° über. Als sich das Destillat stark gelb zu färben begann, wurde die Vorlage gewechselt. Eine wiederholte Destillation bei Normaldruck ergab den Siedepunkt 156°. Da die Substanz noch chloridhaltig war, wurde das beigemengte, siedepunktsgleiche Me_3SnCl ausgefroren. Die Reinigung erfolgte durch fraktionierte Destillation in der geschlossenen HV-Apparatur.

Analyse:

1. Bestimmung von $NHÄt_2$
   Einwaage: 218.4 mg
   Verbrauch an 0.1n HCl: 9.58 ml = 0.439 mMol $NHÄt_2$/100 mg Substanz
   = 31.64% (30.58% d. Th.)

2. Bestimmung von Sn
   Einwaage: 250.3 mg
   Auswaage SnO_2: 156.8 mg = 0.416 mMol Sn/100 mg Substanz
   = 49.34% (50.32% d. Th.)

Molverhältnis Sn : N = 1 : 1.055

Das Molekulargewicht in der Gasphase wurde wie oben angegeben bestimmt:

$v_{Tens.}$ = 120.3 ml T = 381.8°K
m = 138.4 mg p = 108.1 Torr

MG = 253.2 (berechnet aus dem Formelgewicht: 235.9).

c. Triäthylzinn-diäthylamid

Unter gleichen Bedingungen, wie in den vorhergehenden Versuchen beschrieben, wurden zu 0.125 Mol einer ätherischen Li-Diäthylamid-Lösung, dargestellt über Li-Phenyl, 24 g $Ät_3SnCl$ (0.1 Mol), gelöst in 50 ml abs. Äther, langsam zugetropft. Bei heftigem Reaktionsverlauf fiel unter Hellerfärbung der Lösung weißes LiCl aus. Nach beendeter Zugabe wurde noch eine Stunde am Rückfluß gekocht, von ausgefälltem LiCl abdekantiert und der Äther aus der klaren Lösung abdestilliert. Die zurückbleibende Flüssigkeit wurde der Destillation im Ölpumpenvakuum unterworfen. Bei 62^0/1 Torr gingen hierbei 20 g (= 72% d. Th.) des Zinnamids als Rohprodukt über. Ohne wesentliche Zersetzung wurde die Flüssigkeit darauffolgend einer weiteren Destillation bei Normaldruck unterworfen: Sdp. 225^0 und die halogenhaltigen Bestandteile durch Kühlung mit festem CO_2 als gelbliche Kristalle von der fast farblosen Flüssigkeit abgetrennt. Durch oftmalige Destillation im HV wurde anschließend eine Substanz erhalten, welche befriedigende Analysenergebnisse aufwies.

Analyse:

1. Bestimmung von $NHÄt_2$
   Einwaage: 410.5 mg
   Verbrauch an 0.1n HCl: 14.52 ml = 0.354 mMol $NHÄt_2$/100 mg Substanz
   = 25.51% (= 25.95% d. Th.)

2. Bestimmung von Sn
   Einwaage: 147.9 mg
   Auswaage SnO_2: 80.3 mg = 0.360 mMol Sn/100 mg Substanz = 42.76%
   Molverhältnis Sn : N = 1 : 0.983 (42.70% d. Th.)

2. Zinn-diamide der Formel $R_2Sn(NR_2')_2$

a. Diäthylzinn-bis-diäthylamid

Zu 0.11 Mol einer abs. ätherischen, über Li-Phenyl dargestellten Li-Diäthylamid-Lösung wurden unter Stickstoff 12 g (0.05 Mol) $Ät_2SnCl_2$, gelöst in 50 ml abs. Äther, langsam unter Rühren zugegeben und eine Stunde am Rückfluß gekocht. Bei der folgenden Destillation ging im Anschluß an den Äther das Rohprodukt bei $105-110^0$ im HV über. Die Substanz war nicht chloridhaltig, konnte aber auch durch mehrmals wiederholte Destillation nicht vollständig rein erhalten werden;

der Wert für Diäthylamin lag noch 5% unter dem theoretisch berechneten. Die Substanz wurde einige Wochen in einem Hahngefäß unter Vakuum aufbewahrt. Hierbei schied sich aus der Flüssigkeit, vermutlich unter der Mitwirkung eingedrungener, feuchter Luft ein brauner Festkörper ab, welcher bei erneuter Destillation den Rückstand bildete. Das Destillat war nun rein.

Analyse:

1. Bestimmung von $NHÄt_2$
   Einwaage: 356.2 mg
   Verbrauch an 0.1n HCl: 21.52 ml = 0.604 mMol $NHÄt_2$/100 mg Substanz
   = 43.58% (= 44.93% d. Th.)

2. Bestimmung von Sn
   Einwaage: 282.4 mg
   Auswaage SnO_2: 132.6 mg = 0.312 mMol Sn/100 mg Substanz
   = 36.98% (= 36.97% d. Th.)

Molverhältnis Sn : N = 1 : 1.936.

b. Dimethylzinn-bis-diäthylamid

Zu 0.27 Mol einer petrolätherischen, über Li-Addition an Naphthalin dargestellten Li-Diäthylamid-Suspension wurden unter Stickstoff mit Hilfe des Zugabetrichters 0.12 Mol Me_2SnCl_2 in kleinen Portionen langsam unter Rühren (Magnetrührer) zugegeben. Die Lösung erhitzte sich zum Sieden. Nach 6stündigem Kochen am Rückfluß wurde ausgefallenes LiCl abzentrifugiert und die klare Lösung nach der Destillation des Petroläthers bei Normaldruck am HV destilliert. Es wurden 15 g = 43% d. Th. Rohprodukt vom Siedepunkt 120-130°/1 Torr erhalten.

Analyse:

Bestimmung von Sn
Einwaage: 434.9 mg
Auswaage SnO_2: 225.1 mg = 40.77% Sn
theoretisch 40.54% Sn

Die Amin-Analyse ergab wegen Verunreinigung mit dampfflüchtigem, basischem Me_2SnO unbrauchbare Werte.

3. Zinn-triamide der Formel $RSn(NR_2')_3$

a. Methylzinn-tris-dimethylamid

Mit einem Zugabetrichter wurden zu 0.1 Mol einer ätherischen Li-Dimethylamid-Lösung, welche über Li-Butyl dargestellt worden war, 11.2 g (0.03 Mol) $MeSnBr_3$ langsam unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre zugegeben und danach eine Stunde am Rückfluß gekocht. Nach dem Abzentrifugieren von ausgefallenem LiBr wurde der Äther abdestilliert, durch Pentan ersetzt und erneut ausgefälltes LiBr wiederum abzentrifugiert. Aus der klaren Lösung ging bei der Destillation anschließend an den Petroläther die Substanz bei 45-50°/1 Torr in 40proz. Ausbeute als Rohprodukt über. Auf eine Reindarstellung der Verbindung durch wiederholte Destillationen wurde verzichtet. Die folgende Analyse möge als typisches Beispiel für die ungereinigten Zinnamide gelten.

Analyse:

1. Bestimmung von $NHMe_2$
   Einwaage 204.9 mg
   Verbrauch an 0.1n HCl: 21.19 ml = 1.034 mMol $NHÄt_2$/100 mg Substanz
   = 45.70% (=49.70% d. Th.)

2. Bestimmung von Sn
   Einwaage: 197.7 mg
   Auswaage SnO_2: 113.3 mg = 0.380 mMol Sn/100 mg Substanz
   = 45.14% (= 44.62% d. Th.)

Molverhältnis Sn : N = 1 : 2.721

Zur Analyse wurden nur 96.54% der Substanz erfaßt.

b. Methylzinn-tris-diäthylamid

Eine ätherische Suspension von 7.2 $MeSnCl_3$ (0.03 Mol) in 50 ml Äther wurde langsam unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff zu 0.1 Mol einer ätherischen $LiNÄt_2$-Lösung (über Li-Phenyl dargestellt) zugegeben. Ohne anschließendes Kochen wurde nach dem Absitzen von LiCl abdekantiert und der Äther bei Normaldruck (Ölbad bis zu 100°) abdestilliert. Bei einer weiteren Steigerung der Temperatur (Ölbad bis zu 160°) destillierte die Hauptmenge bei 63°/1 Torr in die gekühlte Vorlage. Eine weitere Fraktion wurde bei 120°/1 Torr (Ölbad bis zu 290°) aufgefangen. Bei der Hauptfraktion handelte es sich um ein Gemisch von abgespalte-

nem Diäthylamin mit dem Zinnamid, welches bei einer weiteren Destillation nach dem Diäthylamin ebenfalls zwischen 110-130° 1 Torr überging. Es erfolgte keine Reindarstellung der Substanz.

4. Zinn-tetramide der Formel $Sn(NR_2)_4$

α. Darstellung aus $SnCl_4$ und $LiNÄt_2$ (über Li-Phenyl) ohne Wechsel des Reaktionsmediums

0.3 Mol frisch destillierten Brombenzols wurden unter Stickstoff mit 0.6 Mol feingeschnittenem Lithium in 200 ml abs. Äther zur Reaktion gebracht und die Li-Phenyllösung anschließend mit 0.3 Mol Diäthylamin umgesetzt. Zu dieser Lösung wurden 13 g $SnCl_4$ (0.05 Mol) als Ätherat unter Rühren langsam zugegeben. Nach kurzem Kochen am Rückfluß wurde die Lösung von ausgefallenem LiCl abzentrifugiert, das Lösungsmittel abgedampft und das Li-Amid bei einer Ölbadtemperatur bis zu 300° im Vakuum abdestilliert. Das Sn-Tetramid ging in 20proz. Ausbeute zwischen 115 und 140° als unreines Produkt über. Eine anschließende Fraktion bestand vorwiegend aus Diphenyl. Auch durch wiederholte fraktionierte Destillation an der HV-Apparatur gelang es nicht, die Substanz völlig rein zu erhalten, wie die folgende Analyse zeigt.

Analyse

1. Bestimmung von $NHÄt_2$
   Einwaage: 273.1 mg
   Verbrauch an 0.1n HCl: 22.30 ml = 0.756 mMol $NHÄt_2$/100 mg Substanz
   = 54.53% (= 70.85% d. Th.)

2. Bestimmung von Sn
   Einwaage: 388.3 mg
   Auswaage SnO_2: 119.2 mg = 0.204 mMol Sn/100 mg Substanz
   = 24.18% (= 29.15% d. Th.)

Molverhältnis Sn : N = 1 : 3.707

21.29% der Substanz konnten nicht zur Analyse erfaßt werden.

β. Darstellung aus $SnCl_4$ und $LiNÄt_2$ (über Li-Phenyl) unter Wechsel des Reaktionsmediums

Wie in der vorhergehenden Beschreibung wurde nach der Umsetzung LiCl abzentrifugiert und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde jedoch an-

schließend in Pentan aufgenommen und erneut ausgefälltes LiCl noch einmal abzentrifugiert. Die darauffolgende Destillation ergab eine wesentlich bessere Ausbeute an Zinnamid: 53% d. Th. Die Darstellung einer reinsten Verbindung gelang jedoch auf Grund beigemengter, flüchtiger organischer Bestandteile (Diphenyl) nicht.

γ. Darstellung aus $SnBr_4$ und $LiNÄt_2$ (über Dilithium-naphthalid) unter Wechsel des Reaktionsmediums

Eine Suspension von 22 g $SnBr_4$ (0.05 Mol) in 100 ml abs. Äther (Ätheratbildung!) wurde langsam unter Rühren und Durchleiten von N_2 zu 0.25 Mol einer über Li-Addition an Naphthalin dargestellten Li-Diäthylamid-Lösung zugegeben und anschließend 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Die weitere Arbeitsvorschrift ist aus der vorhergehenden Beschreibung ersichtlich. Das Zinnamid destillierte bei 116°/1 Torr und wurde in 60-70proz. Ausbeute als Rohprodukt erhalten. Die Reindarstellung erfolgte durch nochmalige Destillation.

Analyse:

1. Bestimmung von $NHÄt_2$
   Einwaage: 419.6 mg
   Verbrauch an 0.1n HCl: 41.10 ml = 0.980 mMol $NHÄt_2$/100 mg Substanz
   = 70.66% (= 70.85% d. Th.)

2. Bestimmung von Sn
   Einwaage: 762.4 mg
   Auswaage SnO_2: 282.2 mg = 0.246 mMol Sn/100 mg Substanz
   = 29.16% (= 29.15% d. Th.)

Molverhältnis Sn : N = 1 : 3.984

III. Versuchsbeschreibung zur Darstellung von Phenylzinn(IV)-amiden

1. Phenylzinn-tris-diäthylamid

In einem trockenen 250-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Einleitrohr für Stickstoff, Rückflußkühler (über ein Hg-Ventil verschlossen) und Rührmagneten wurden zu 150 ml abs. Äther 1.4 g (0.2 Mol) fein geschnittenes Lithium, 13 g (0.1 Mol) Naphthalin und 25 ml (0.25 Mol) Diäthylamin zusammengegeben und 2 Stunden, bis zur Lösung von Lithium gerührt. Überschüssiges Lithium kann auch mit einem Drahtsieb abgesiebt werden. Zu der erhaltenen, etwa 1.5normalen Li-Diäthylamid-Lösung (0.2 Mol) wurden unter Eiskühlung langsam 21.8 g (0.05 Mol) in Äther gelöstes $PhSnBr_3$ zugegeben und 6 Stunden am Rückfluß gekocht. Darauf wurde die Lösung durch Zentrifugieren von ausgefallenem LiBr befreit und nach dem Abdestillieren des Äthers unter Vakuum (Ölbadtemperatur bis zu 90°) bei weiterer Steigerung der Badtemperatur eine Fraktion zwischen 120 und 142°/1 Torr mit dem dargestellten Zinnamid in 60proz. Ausbeute (12.4 g) als Rohprodukt erhalten. Die Substanz wurde durch mehrfache Destillation am HV gereinigt. Sdp. 128°/1 Torr.

Analyse:

1. Bestimmung von $NHÄt_2$

   Einwaage: 274.8 mg

   Verbrauch an 0.1n HCl: 19.69 ml = 0.717 mMol $NHÄt_2$/100 mg Substanz,
   = 51.68% (= 52.50% d. Th.)

2. Bestimmung von Sn

   Einwaage: 515.0 mg

   Auswaage SnO_2: 147.3 mg = 0.236 mMol Sn/100 mg Substanz
   = 27.96% (= 28.80% d. Th.)

Molverhältnis Sn : N = 1 : 3.038.

2. Diphenylzinn-bis-diäthylamid

Es wurden 500 ml (0.5 Mol) einer 1molaren, ätherischen $LiNÄt_2$-Lösung dargestellt, der Äther und die Beiprodukte (Naphthalin, Dihydro-naphthalin) am Vakuum abgezogen (Ölbad bis 130°) und alle in der Apparatur noch befindlichen flüssigen Bestandteile durch Fächeln mit einer Flamme übergetrieben. Das völlig trockene $LiNÄt_2$-Pulver wurde in 300 ml hochsiedendem Petroläther suspendiert

und 69 g Ph_2SnCl_2 (0.2 Mol) langsam unter Rühren zugegeben. Nach 14stündigem Rühren wurde ausgefallenes LiCl abzentrifugiert und der Petroläther im Vakuum abgezogen. Das Diamid ging darauffolgend bei 150-175° in 21proz. Ausbeute über. Eine anschließende Fraktion zwischen 190 und 210° bestand aus unreinem Zinntetraphenyl. Die Reinigung des Zinnamids erfolgte durch wiederholte Destillation an der HV-Apparatur. Sdp. 160°/1 Torr.

Analyse:

1. Bestimmung von $NHÄt_2$

   Einwaage: 492.8 mg

   Verbrauch an 0.1n HCl: 23.74 ml = 0.482 mMol $NHÄt_2$/100 mg Substanz
   = 34.72% (34.59% d. Th.)

2. Bestimmung von Sn

   Einwaage: 338.1 mg

   Auswaage SnO_2: 124.3 mg = 0.244 mMol Sn/100 mg Substanz
   = 28.96% (= 28.45% d. Th.)

Molverhältnis Sn : N = 1 : 1.975

IV. Versuchsbeschreibung zur Darstellung von Zinn(II)-amiden

Wasserfreies $SnCl_2$ wurde mit äquivalenten Mengen oder doppeltem Überschuß an Li-Diäthylamid und Na-Diäthylamid, in absolutem Äther, Petroläther und Diäthylamin als Reaktionsmedien in vollständig trockener Apparatur unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre umgesetzt. Weder nach kurzer, noch nach langer Reaktionszeit konnte ein Sn(II)-Amid erhalten werden, welches sich wahrscheinlich als nicht zu destillierender Komplex im unlöslichen Niederschlag befand und beim Erwärmen unter Abscheidung von metallischem Zinn rasch disproportionierte. Wenn auch die Versuche auf die Bildung von Sn(II)-Amiden hinwiesen, gelang es nicht, eine wägbare Menge einer reinen Verbindung zu erhalten. Die genaueren Beschreibungen der Versuche folgen aus den auf Seite 36-38 gemachten Ausführungen.

D. Zusammenfassung und Ausblick

I. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Darstellung von Zinnamiden $R_{4-n}Sn(NR_2')_n$ (n = 1 bis 4) durch Umsetzung von Lithium-dimethylamid und Lithium-diäthylamid mit Alkyl-zinnhalogeniden, Phenyl-zinnhalogeniden und Zinnhalogeniden beschrieben. Während es nicht gelang, Sn(II)-Dialkylamide zu isolieren, führten die Versuche zur Darstellung von Sn(IV)-Dialkylamiden bei Verwendung von Chloriden und Bromiden in allen Fällen zum Erfolg. Jodide waren für die Umsetzungen nicht geeignet. Als Reaktionsmedien wurden Diäthyläther, Petroläther und Diäthylamin verwendet, doch ist wegen der guten Löslichkeit der Zinnamide auch eine erfolgreiche Darstellung in weiteren Lösungsmitteln wie z.B. Benzol, Toluol und THF zu erwarten. Die Darstellung folgender Verbindungen wird beschrieben:
Trimethylzinn-dimethylamid, Trimethylzinn-diäthylamid, Triäthylzinn-diäthylamid, Dimethylzinn-bis-diäthylamid, Diäthylzinn-bis-diäthylamid, Methylzinn-tris-dimethylamid, Methylzinn-tris-diäthylamid, Zinn-tetrakis-diäthylamid, Diphenylzinn-bis-diäthylamid, Phenylzinn-tris-diäthylamid.
Die Substanzen waren in beliebiger Menge darstellbar und in reinem Zustand stabil, die Phenyl-zinnamide weniger empfindlich gegen Hydrolyse und Verunreinigungen als die Alkyl-zinnamide. Es wurde versucht, die allgemein beste Darstellungsweise zu finden, die Nebenprodukte bei der Darstellung der Zinnamide aufzuklären und eine Hypothese für den Reaktionsverlauf zu geben. Die Hitzezersetzung eines Zinnamids wurde beschrieben und festgestellt, daß sich Zinnamide nicht durch Komproportionierung von Zinn-tetraphenyl und Zinn-tetramid gewinnen lassen. Bei der Darstellung der Ausgangssubstanzen wurde Li-Dimethylamid nach einem modifizierten Verfahren von G. WITTIG synthetisiert und Li-Diäthylamid über Li-Butyl dargestellt. Analog der Reaktionen von KOCHESHKOV erfolgte die Darstellung von Dimethyl-zinndichlorid.
Einleitend gibt eine Zusammenfassung einen Überblick über die in der Literatur beschriebenen Amin-Addukte der Alkylzinn-, Phenylzinn- und Zinnhalogenide.

II. Ausblick

Mit der Darstellung substituierter Zinnamide wurde eine neue Verbindungsklasse in der ständig an Wichtigkeit zunehmenden Chemie des Zinns entdeckt. Die bei Kondensationen, Hitzezersetzung und Hydrolysen beobachtete Beweglichkeit der Diäthylamino-Gruppen läßt deren Ersatz durch anderweitige Gruppen erwarten. So könnten die Zinnamide Ausgangssubstanzen für schwer zugängliche Verbindungen des Zinns werden. Es bleibt zu untersuchen, ob nicht über Zinnamide organische funktionelle Gruppen mit dem Zinn verbunden werden können, was vielfach versucht, aber bisher nur mit wenigen und sehr spezifischen Reaktionen erreicht wurde. Falls Hydrierversuche zum Erfolge führen, könnte Sn-gebundenes Halogen auf dem Wege über die Amide durch Wasserstoff ersetzt und ein neuer Weg zur Darstellung von Sn-Hydriden gefunden werden. Ebenso wären Umsetzungen mit Distannanen von Interesse. Umaminierungsversuche, die Darstellung von Halogenamiden, Spaltungsversuche mit Halogenwasserstoff, die Alkoholyse, partielle Hydrolyse und Anlagerung von Adduktbildnern seien als nur einige der vielen weiteren Möglichkeiten zur Gewinnung von neuen Verbindungen über Zinnamide bzw. zur Entdeckung neuer Wege zu bereits bekannten Verbindungen erwähnt.

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, kann auch an die Möglichkeit der technischen Verwendung, insbesondere als Katalysatoren gedacht werden. Tributylzinn-diäthylamid, das einzige der bisher hierfür untersuchten Zinnamide kann zur Polymerisation von Isocyanaten Verwendung finden, bleibt jedoch an Wirksamkeit hinter den zur Zeit gebräuchlichen Katalysatoren zurück +). Das Verfahren zur Darstellung der Zinnamide wurde zum Patent angemeldet [15].

+) Fur die Durchfuhrung der Kondensationsversuche bin ich Herrn Prof. Dr.Dr.h.c.Dr.e.h. Otto BAYER sehr zu Dank verpflichtet.

III. Literaturübersicht

1. E.J. HARTUNG, J. Chem. Soc. 113, 163 (1918).
   W. WEITH, Ber. 10, 358, 197 (1877).
2. M. BLIX u. B. WIRBELAUER, Ber. 36, 4220 (1903).
   R. SCHWARZ u. D.W. SCHENK, Ber. 63, 296 (1930).
3. R. SCHWARZ u. A. JEANMAIRE, Ber. 65, 1443 (1932).
4. C.A. 47, 1977h (1953).
   C.A. 48, 1420 (1954).
   C.A. 44, 4718 (1950).
   C.A. 43, 9530 (1949).
   H.P. Brit 590, 734.
   C.A. 37, 3533 (1943).
   C.A. 43, 441 (1949).
   C.A. 43, 8739 (1949).
   U.S. 2,580,473 (1952).
5. C.A. 47, 7250c (1953).
6. C.A. 42, 299 (1948).
7. C.A. 35, 8273 (1942).
   C.A. 39, 3927 (1945).
   Chem. Zentr. I, 1753 (1934).
   C.A. 38, 3462 (1944).
   C.A. 33, 3581 (1939).
   Chem. Zentr. II, 1287 (1936).
8. Chem. Zentr. I, 1588 (1937).
   Chem. Zentr. II, 2281 (1929).
   Chem. Zentr. II, 3089 (1937).
9. Chem. Zentr. II, 3352 (1930).
   Chem. Zentr. II, 2281 (1929).
   Chem. Zentr. I, 2033 (1939).
   N.V. de Bataatsche Petroleum Maatschappy, Dutch, 130083.
10. E. WIBERG u. R. RIEGER, unveröffentl. Berichte.
11. F.W. BERGSTRÖM u. W.C. FERNELIUS, Chem. Rev. 12, 50 (1933).
12. C.A. KRAUS u. A.M. NEAL, J. Amer. Chem. Soc. 52, 695 (1930).
13. F.F. FITZGERALD, J. Amer. Chem. Soc. 29, 1693 (1907).
14. J. THOMAS, Canadian Journal of Chemistry, 39, 1386 (1961).
15. Pat. 120,26/03, CO7f (1960).

16. "Die Chemie der metall-organischen Verbindungen" (s. Zitat 34), S. 315.
17. G.A.W.FOWLS u. E.BANNISTER, J.Chem.Soc. I, 751 (1958).
J.Chem.Soc. IV, 4374 (1958).
J.Chem.Soc. I, 310 (1959).
18. E.WIBERG u. D.SCHMID, unveröffentl. Berichte.
19. K.ZIEGLER, "Houben-Weyl", Stuttgart 1955, 4.Aufl. Bd. IV/2, S. 760.
Ann. 511, 64 (1937).
Franz.Pat. Nr. 774316 vom 7.6.1934.
20. A.SCHLENK, Ann. 463, 86, 93 (1928).
21. W.FOERST (nach Gilman, l.c.), "Neuere Methoden der präp. org. Chemie", Berlin 1943, S. 473.
22. H.GILMAN, J.Amer.Chem.Soc. 71, 1499 (1949).
23. J.G.A.LUIJTEN u. G.J.M.van der KERK, "Investigations in the Field of Organotin Chemistry", Greenford, Middlesex, England, Oktober 1955, S. 106.
24. G.WITTIG, J.Amer.Chem.Soc. 67, 2107 (1945).
25. R.LORENZ, Z.anorg.Chem. 10, 44 (1895).
26. R.LORENZ, Z.anorg.Chem. 9, 365 (1895).
27. "Investigations in the Field of Organotin Chemistry" (s. Zitat 23), S.93.
28. K.A.KOCHESHKOV, Chem.Zentr. II, 1707 (1936).
29. A.WERNER u. P.PFEIFFER, Z.anorg.Chem. 17, 82 (1898).
30. P.PFEIFFER u. K.SCHNURMANN, Ber. 37, 319 (1904).
31. "Investigations in the Field of Organotin Chemistry" (s. Zitat 23), S. 94.
32. K.A.KOCHESHKOV, Ber. 66, 1661 (1933).
33. K.A.KOCHESHKOV, Ber. 62, 996 (1929).
34. E.KRAUSE u. A.Van GROSSE, "die Chemie der metall-organischen Verbindungen", Bornträger, Berlin 1937, S. 341.
35. "Die Chemie der metall-organischen Verbindungen" (s. Zitat 34), S. 331.
36. K.A.KOCHESHKOV, M.M.NAD u. A.P.ALEXANDROV, Ber. 67, 1348 (1934).
37. H.KERSCHING, Z.Naturforsch. 1, 219 (1946).
38. W.FOERST, "Neuere Methoden der präp. org. Chemie" (s. Zitat 21), S. 478.
39. P.W.SCHENK et al., Angew.Chem. 74, 116 (1962).
40. O.GLENNER u. P.NAUMANN, Z. anorg.Chem. 298, 134 (1959).
41. H.KORSCHING, Z.Naturforsch. 1, 219 (1946).
42. "Die Chemie der metall-organischen Verbindungen" (s. Zitat 34), S. 315.
43. J.G.A.LUIJTEN u. G.J.M.van der KERK, Angew.Chem. 70, 305 (1958).

Literatur zur Zusammenfassung der Addukte auf Seite 4 ff.

a. A. W. LAUBENGAYER u. W. C. SMITH, J. Amer. Chem. Soc. 76, 5985 (1954).

b. J. E. FERGUSSON, D. K. GRANT, R. H. HICKFORD u. C. J. WILKINS, J. Chem. Soc. I, 99 (1959).

c. H. DAVY, Schweigg. Journ. Chem. Phys. 10, 321 (1814).

d. A. WERNER u. P. PFEIFFER, Z. anorg. Chem. 17, 86 (1898).

e. P. PFEIFFER, Z. anorg. Chem. 71, 97 (1911).

f. P. PFEIFFER, Z. anorg. Chem. 133, 91 (1924).

g. H. BÖHME u. E. BOLL, Z. anorg. Chem. 292, 61 (1957).

h. W. R. TROST, Canad. J. Chem. 30, 835, 842 (1952).

i. H. ULICH, E. HERTEL u. W. NESPITAL, Z. phys. Chem. 17, 21 (1932).

k. J. F. PERSOZ, Ann. Chim. Phys. 40, 305.

l. J. SCHIFF, Jsb. Chem. 412 (1863).

m. G. ROSE, Pogg. Ann. 20, 147.

n. C. A. KRAUS u. W. N. GREER, J. Amer. Chem. Soc. 45, 3078 (1923).

o. C. CAHOURS, Ann. 122, 54 (1862).

p. R. SCHWARZ u. A. JEANMAIRE, Ber. 65, 1443 (1932).

q. G. A. W. FOWLS u. E. BANNISTER, J. Chem. Soc. IV, 4374 (1958) u. J. Chem. Soc. I, 310 (1959).

r. B. RAYMAN u. K. PREIS, Ann. 223, 326 (1884).

s. F. EPHRAIM u. Th. SCHMIDT, Ber. 42, 3856 (1909).

t. A. J. COOPER u. W. WARDLAW, J. Chem. Soc. 1141 (1930).

u. J. S. PRASAD, K. N. CHATTERJEE u. M. H. RAO, C. A. 14812 g (1959).

v. C. A. KRAUS u. A. M. NEAL, J. Amer. Chem. Soc. 52, 695 (1930).

w. J. GEORGE, H. MARK u. H. WECHSLER, J. Amer. Chem. Soc. 72, 3896 (1950).

L e b e n s l a u f

Als Sohn des 1939 verstorbenen Oberpostdirektors Otto Rieger und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Adelberger, wurde ich am 3. Februar 1930 in Regensburg geboren. Die Volksschule besuchte ich in Nürnberg und Markt Schwaben. 1949 legte ich das Abitur an der Oberrealschule in München-Pasing ab und begann im Herbst 1949 mit dem Chemiestudium an der Universität in München. Infolge der Laborplatzknappheit mußte ich während meines Studiums eine Wartezeit von 6 Semestern in Kauf nehmen. Zeitweise arbeitete ich in verschiedenen Betrieben als Werkstudent. Das Diplomhauptexamen legte ich im November 1957 ab und begann anschließend unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. rer. nat. h. c. Egon Wiberg mit der Durchführung meiner Diplom- und Doktorarbeit. Von 1958 bis 1961 war ich gleichzeitig als Lehrkraft an der "University of Maryland", der amerikanischen Universität in München tätig.